ORSAY
Série A
N° d'ordre:
965

CNRS
N° d'enregistrement

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy TAIEB

ETUDE DU MECANISME D'UN LASER A $CO-N_2$

Soutenue le 7-6-72 devant la Commission d'examen

MM.	**M. MAGAT**	Président
	J. DUCUING	Examinateurs
	S. LEACH	
	F. LEGAY	

ORSAY
Série
N° d'ordre:

CNRS
N° d'enregistrement

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy TAIEB

ETUDE DU MECANISME D'UN LASER A $CO-N_2$

Soutenue le 7-6-72 devant la Commission d'examen

MM.	**M. MAGAT**	Président
	J. DUCUING	Examinateurs
	S. LEACH	
	F. LEGAY	

ORSAY
Série
N° d'ordre:

CNRS
N° d'enregistrement

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy TAIEB

ETUDE DU MECANISME D'UN LASER A $CO-N_2$

Soutenue le 7-6-72 devant la Commission d'examen

MM.	**M. MAGAT**	Président
	J. DUCUING	Examinateurs
	S. LEACH	
	F. LEGAY	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A GUSTAVE LE BORGNE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0006

C'est la marche ordinaire de presque tous ceux qui écrivent en physique de faire passer successivement leur lecteur par toute la suite des idées qui les a conduits au point où ils sont parvenus. Ils mêlent partout l'histoire de leur découverte avec la découverte elle-même, et ils parviennent à noyer dans de gros volumes des idées simples et des faits qui, présentés naturellement, n'auraient tenu que quelques chapitres. Si cette méthode peut quelques fois éclairer le philosophe sur la marche de l'esprit humain, elle est rarement utile au physicien, et il faut laisser cet échafaudage d'idées incomplètes, d'expériences graduelles, pour ces dissertations académiques où l'on a plus pour objet de faire valoir ce qu'on a fait que de contribuer réellement à l'avencement de la science.

Lavoisier

Le texte qui suit est l'expression que nous donnons d'un travail de collaboration.

Monsieur F. Legay a suggéré et préparé les expériences, s'est privé du plaisir de les faire, et s'est donné le mal de les interpréter.

Madame N. Legay-Sommaire, par sa participation effective à l'ensemble de l'interprétation, en particulier par l'utilisation du calcul numérique, a contribué de façon fondamentale à ce qui suit.

Madame R. Charneau a participé aux expériences et à leurs dépouillements.

- P R E A M B U L E -

Le but du présent travail est d'interpréter à l'aide des modèles actuels l'émission laser infra-rouge que l'on obtient dans certaines conditions quand de l'oxyde de carbone est mélangé avec de l'azote activé dans une cavité optique.

Après avoir résumé les propriétés de l'azote activé, nous décrirons notre dispositif expérimental. Nous résumerons ensuite les théories des transferts d'énergie en phase gazeuse, puis procéderons par étapes à l'exposé de nos résultats et de leur interprétation. Nous chercherons à expliquer l'inversion partielle de population qui est à l'origine de l'effet laser et que nous avons pu mettre en évidence par des mesures de gain.

Nous montrerons comment des expériences de déclenchement de raies nous ont permis d'atteindre le temps de relaxation rotationnelle de l'oxyde de carbone.

Nous exposerons enfin les résultats d'une étude sur le couplage manifesté entre l'émission I.R. de l'oxyde de carbone et l'émission visible et U-V du radical CN présent dans le tube émetteur.

- INTRODUCTION -

Avant de décrire le dispositif expérimental général que nous avons utilisé, nous allons rappeler rapidement ce que sont les lasers moléculaires.

L'effet laser, obtenu pour la première fois en 1960, nécessite qu'un milieu absorbant pour une radiation devienne amplificateur, et cette condition est réalisée quand il y a plus d'espèces excitées dans le niveau supérieur que dans le niveau inférieur, la différence d'énergie entre les deux niveaux correspondant à l'énergie de la radiation émise. Dans les lasers à solides (rubis, néodyme) ou à gaz (He-Ne, argon ionisé) où les espèces excitées sont des atomes ou des ions, les niveaux de départ et d'arrivée de la radiation sont deux niveaux électroniques différents, et l'émission a lieu dans le visible ou l'ultraviolet. Mais les molécules ont, en plus de leur énergie électronique, une énergie vibrationnelle et une énergie rotationnelle quantifiées. Leur énergie s'exprime en première approximation comme la somme :

$$E = E_{el} + E_v + E_r + E_{tr}$$

E_{el} représente l'énergie électronique

E_v représente l'énergie vibrationnelle

E_r représente l'énergie rotationnelle

E_{tr} représente l'énergie cinétique de translation.

Dans le cas des molécules diatomiques, avec une bonne approximation :

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$E_r = B\, J(J + 1)$$

ω_e représentant la fréquence de vibration

v le nombre quantique de vibration

B la constante rotationnelle

$\omega_e x_e$ constante d'anharmonicité

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

h : constante de Planck

I : moment d'inertie

Le coefficient α, qui caractérise l'absorption d'une radiation de fréquence ν (en cm^{-1}) par un milieu homogène, est défini par la relation :

$$I = I_o \exp (- \alpha x)$$

où I_o est l'intensité incidente et I l'intensité de la radiation après la traversée d'une épaisseur x dans le milieu. Il est donné par :

$$\alpha(\nu)\, d\nu = \frac{h\nu}{c} \left(N_s B_{s\to i} - N_i B_{i\to s} \right) J(\nu - \nu_o)\, d\nu$$

où

N_s représente le nombre de molécules par unité de volume dans le niveau supérieur

N_i représente le nombre de molécules par unité de volume dans le niveau inférieur

$B_{s\to i}$ le coefficient d'Einstein d'émission induite

$B_{i\to s}$ le coefficient d'Einstein d'absorption induite

$J(\nu-\nu_o)\, d\nu$ la fonction de distribution des fréquences autour de ν_o dans l'intervalle $d\nu$

A des pressions de quelques torr l'élargissement des raies est du à l'effet Doppler, et $J(\nu - \nu_o)$ est donné par :

$$J(\nu - \nu_o)d\nu = \left(\frac{mc^2}{2\pi kT\nu_o^2}\right)^{1/2} \exp \left(- \frac{mc^2(\nu - \nu_o)^2}{2kT\nu_o^2} \right) d\nu$$

Le maximum de α est atteint pour $\nu = \nu_o$, et alors

$$J(\nu - \nu_o) = \left(\frac{mc^2}{2\pi kT\nu_o^2}\right)^{1/2}$$

Les coefficients $B_{s\to i}$ et $B_{i\to s}$ sont reliés par la relation :

$$B_{i\to s} = \frac{g_s}{g_i} B_{s\to i}$$

où g_i et g_s représentent les degrés de dégénérescence des niveaux inférieur et supérieur, et on a de plus

$$B_{i\to s} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R^{si}|^2$$

R^{si} représentant l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition $s \longrightarrow i$

$$R^{si} = \int \psi_i^* \mu \psi_s \, d\tau$$

μ : moment dipolaire

Si l'on considère maintenant de façon plus précise une transition ayant lieu entre deux niveaux de vibration-rotation d'une molécule diatomique, N_s et N_i représentent respectivement la population du niveau de rotation J' dans l'état de vibration v' (niveau supérieur) et du niveau J" dans l'état de vibration v" (niveau inférieur) et α s'écrit pour $\nu = \nu_o$

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3h} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} |R^{v'v"}|^2 \; S(J) \left(\frac{N_{v'J'}}{g_{v'J'}} - \frac{N_{v"J"}}{g_{v"J"}}\right)$$

L'énergie d'un niveau de rotation est donnée par :

$F(J) = B_v J(J+1)$ et la constante B_v, qui varie légèrement avec v, est de l'ordre de quelques cm^{-1} ($\sim$ 1,9 pour CO); la formule ci-dessus montre que les niveaux de rotation sont relativement peu espacés, et celà implique que l'énergie de rotation s'échange très facilement avec l'énergie de translation des molécules. Autrement dit, l'énergie de rotation met un temps très petit pour se mettre en équilibre avec l'énergie de translation (ce temps que nous avons mesuré, est de l'ordre de 200 à 300 nsec. à 3 torr). Celà signifie que les molécules ont une répartition dans les différents états rotationnels qui est Boltzmanienne, avec une "température de rotation" égale à celle de translation.

La population d'un niveau J' de rotation de l'état v' vibrationnel est alors donnée par :

$$N_{v'J'} = N_{v'} \frac{(2J'+1)\ \exp\left(-\frac{hc}{kT} B_{v'}\ J'(J'+1)\right)}{\sum_{J} (2J+1)\ \exp\left(-\frac{hc}{kT} B_{v'}\ J(J+1)\right)}$$

2J+1 représente le degré de dégénérescence de l'état J. Le dénominateur représente la fonction de partition et $N_{v'}$ la population totale du niveau vibrationnel v'. Les niveaux rotationnels étant assez serrés en énergie et assez nombreux, on peut remplacer la fonction de partition par l'intégrale correspondante.

On obtient : $$Q_R = \frac{kT}{hc\ B_{v'}}$$

et $N_{v'J'}$ s'écrit :

$$N_{v'J'} = \left(\frac{kT}{hc\ B_{v'}}\right)^{-1} N_{v'}\ (2J'+1)\ \exp\left(-\frac{hc}{kT}\ B_{v'}\ J'(J'+1)\right)$$

Si enfin on explicite le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire $|R^{s\to i}|^2$ sous la forme du produit du carré de l'élément de matrice de l'oscillateur ne tournant pas $|R^{v''v'}|^2$ par le carré de l'élément de matrice du rotateur rigide S(J) et en négligeant l'interaction vibration-rotation, on obtient pour α :

$$\alpha = \frac{8\pi^3 c}{3kT} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} |R^{v''v'}|^2\ S(J) \left[N_{v'}B_{v'}\ \exp\left(-\frac{hc}{kT} B_{v'}\ J'(J'+1)\right)\right.$$

$$\left. - N_{v''}B_{v''}\ \exp\left(-\frac{hc}{kT} B_{v''}J''(J''+1)\right)\right]$$

les transitions permises dans le cas où $\Lambda = 0$ (Λ projection du moment orbital angulaire électronique sur l'axe de la molécule) sont données par $\Delta J = \pm 1$ avec $\Delta J = J' - J''$

$\Delta J = -1$ → Branche P

$\Delta J = +1$ → Branche R

Pour une transition de la branche P, $J" = J' + 1$. De plus $B_{v'}$ et $B_{v"}$ sont très voisins si v' et v" sont distants d'une unité, et on obtient :

$$\alpha = K(J) \left[N_{v'} \exp\left(+ \frac{2hc}{kT} B_{v'} J" \right) - N_{v"} \right]$$

où K(J) représente le terme positif :

$$\frac{8\pi^3 c}{3\ kT} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} |R^{v'v"}|^2 \ S(J)\ B_{v'}\ \exp\left(- J"(J"+1) \frac{hc}{kT} B_{v'} \right)$$

$S(J)$ vaut $\begin{cases} (J+1) & \text{pour la branche R} \\ J & \text{pour la branche P} \end{cases}$

le coefficient α sera donc positif, et le milieu deviendra amplificateur au lieu d'être absorbant, si la quantité entre parenthèses est positive.

Or $N_{v'}$ et $N_{v"}$ représentent les populations de deux niveaux vibrationnels, et ces deux niveaux sont voisins dans le cas étudié car la règle de sélection pour les transitions optiques entre deux niveaux vibrationnels est :

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\text{donc} \qquad v' = v" + 1$$

Si la répartition des molécules dans les différents états vibrationnels est Boltzmanienne, donc de la forme :

$$N_v = N_o \exp\left(- \frac{hc}{kT_v} G(v) \right)$$

celà définie une "température de vibration qui est le coefficient T_v de l'expression ci-dessus, où N_v est la population et G(v) l'énergie du niveau v.

Ce terme G(v), beaucoup plus grand que celui correspondant à l'énergie rotationnelle (il est de l'ordre de 2000 cm^{-1} pour CO et N_2) rend le terme exponentiel très petit ; et si la vibration est en

équilibre avec la translation, on a par exemple à 300 °K une fraction $3,43 \cdot 10^{-5}$ de molécules dans l'état v = 1 par rapport à celles dans l'état v = 0 . Mais si la température augmente, à 1000 °K on a déjà une fraction $4,58 \cdot 10^{-2}$ de molécules dans l'état v = 1 par rapport à celles dans l'état v = 0. On voit donc que si on augmente la "température de vibration" on peut espérer diminuer l'écart entre les populations d'un niveau v'et celle du niveau inférieur v'-1.

D'autre part l'expression :

$$\left(N_{v'} \exp\left(\frac{2hc}{kT_R} B_v J \right) - N_{v''} \right)$$

en augmentant J, et surtout en diminuant T_R, c'est-à-dire la température de rotation (ou de translation) peut être rendue positive. On obtient ainsi un coefficient d'amplification et non plus d'absorption, bien que l'on n'ait pas d'inversion entre la population totale du niveau v' et celle du niveau v'-1.

La différence est à noter avec les lasers fonctionnant entre deux niveaux électroniques, comme le laser à rubis ou le laser à He-Ne, où on réalise une inversion de population ce qui peut faire employer l'expression température négative.

Ce sont ces considérations qui ont conduit Legay et Legay-Sommaire [1] en 1964 à prévoir la possibilité d'obtenir un effet laser en utilisant l'énergie vibrationnelle de l'azote activé. Leurs expériences sur la vibroluminescence de CO_2 et de CO leur avaient en effet permis de réaliser des températures de vibration de 4600 °K alors que la température de rotation restait de l'ordre de 400 °K, en mélangeant de l'azote activé à chacun de ces deux gaz. Nous reviendrons plus loin sur ces résultats, mais soulignons ici que les auteurs avaient calculé que, dans le cas de l'oxyde de carbone, si on abaissait la température de rotation T_R jusqu'à environ 150 °K, on pouvait prévoir avec $T_V \sim 4600$ °K un coefficient d'amplification α de l'ordre de 10^{-3}/cm.

La température de rotation suivant de près celle de translation, il était donc prévu qu'en refroidissant le tube où les deux gaz étaient mélangés, en le plongeant par exemple dans de l'azote liquide, et en réa-

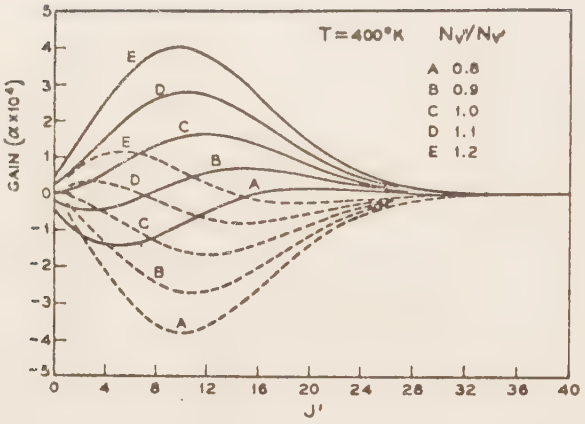
lisant une cavité optique de longueur convenable, de l'ordre du mètre, on pouvait obtenir un coefficient α de l'ordre de 10^{-1}, valeur supérieure aux pertes d'une cavité optique.

Dans le cas du gaz carbonique, les auteurs remarquaient que d'une part le mode ν_3 de vibration (antisymétrique) était en quasi-résonance avec le premier mode de vibration de l'azote (2349 cm^{-1} et 2331 cm^{-1} respectivement), et d'autre part que ce mode ν_3 avait une durée de vie beaucoup plus longue que les deux autres modes ν_1 et ν_2 de vibration (5,7 sec ; 2,7 10^{-2} sec ; 6,7 10^{-3} sec respectivement). Par transfert d'énergie à partir de l'azote activé, on pouvait donc prévoir la réalisation d'une inversion de population entre les niveaux ν_3, et ν_1 et $2\nu_2$, et leur calcul pour une température de vibration de ν_3 de l'ordre de 4600 °K donnait un rapport des populations supérieur à 4.

En 1964 Patel et coll [2,3] obtiennent un effet laser sur des raies des branches P des transitions $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$ et $00^0 1 \rightarrow 02^0 0$ du gaz carbonique.

L'interprétation de Patel[4,5] repose sur un calcul voisin du précédent : il étudie la variation du gain en fonction de J' nombre quantique de rotation du niveau supérieur, pour différentes valeurs du rapport $\frac{N_{v'}}{N_{v''}}$ autour de la valeur 1, en prenant une température de rotation de 400 °K. Les courbes calculées ainsi montrent que, pour la branche P de la transition ($v = 7 \rightarrow v = 6$) le gain α est supérieur à 0 à partir d'un certain J même si $\frac{N_{v'}}{N_{v''}} < 1$, c'est-à-dire même s'il n'y a pas inversion de population vibrationnelle, alors que pour la branche R, le gain est toujours négatif quelque soit J si $\frac{N_{v'}}{N_{v''}} < 1$. (voir figure 1)

Figure - 1 -



Gains normalisés : $\alpha_{P(J'+1)}$ (———) et $\alpha_{R(J'-1)}$ (----) pour les transitions $v' = 7 \rightarrow v'' = 6$ de CO en fonction de J'.

Il en déduit que le milieu peut devenir amplificateur même si une inversion de population n'est pas réalisée, conclusion à laquelle étaient arrivés Legay et Legay-Sommaire. Cette possibilité d'obtenir une inversion partielle de population avait déjà été prévue par Polanyi en 1961 [6].

Au début de 1965, Legay-Sommaire, Henry et Legay réalisaient un laser en utilisant l'azote activé pour exciter CO, CO_2 et N_2O [7]. Suivant leurs prévisions, ils utilisaient la quasi-coïncidence du premier quantum de vibration de la molécule d'azote(2331 cm^{-1}) avec ceux de CO (2143 cm^{-1}) CO_2 (2349 cm^{-1}) et N_2O (2224 cm^{-1}) pour obtenir un transfert d'énergie vibrationnelle qui leur permettait d'obtenir des températures de vibration élevées.

Depuis, la technique des lasers moléculaires à CO_2 s'est considérablement développée et on obtient actuellement par excitation directe des énergies et des puissances considérables.

Par contre le laser à oxyde de carbone a suivi une voie plus difficile, que nous retraçons rapidement. Fin 1965 Patel [8] fait fonctionner un laser à CO-N_2 refroidi par une circulation d'eau, ou par du méthanol à - 78 °C. Il identifie 143 raies, la transition la plus haute partant du niveau v' = 18 et la plus basse du niveau v' = 5, les J variant entre 13 et 28 (raies des branches P) [8]. Patel remarque qu'une luminescence visible apparaît quand l'émission laser a lieu, et conclut que l'excitation vibrationnelle de CO provient soit des espèces

hautement excitées de N_2 dans la décharge, soit de la recombinaison de molécules de CO dissociées, soit de cascades. Il nie l'intervention de molécules d'azote vibrationnellement excitées dans le mécanisme.

Legay au début de 1968 [9] monte un laser qui a pour particularité d'avoir un des deux miroirs formant la cavité optique extérieur au tube où se mélangent les gaz. Cela lui permet d'introduire dans la cavité un disque modulateur, et il remarque d'une part que la luminescence visible du tube suit la modulation de la cavité, donc de l'émission de CO^+, d'autre part que la puissance émise augmente avec la fréquence de modulation. Un calcul simple lui permet de relier linéairement la puissance émise avec la fréquence de modulation et de mesurer le temps de récupération du laser τ, qui apparaît si l'on admet que le laser retrouve sa puissance maximale, après avoir été occulté, suivant une loi exponentielle.

Or, si on admet que le temps de récupération est le temps que mettent les niveaux de vibration de l'oxyde de carbone à se repeupler, ce temps τ doit être de l'ordre de grandeur du temps de transfert τ' de la réaction :

$$N_2\ (v) + CO\ (v') \xrightarrow{k_V} N_2\ (v-1) + CO\ (v'+1)$$

en supposant un mécanisme de peuplement par transfert V-V à partir de l'azote. L'expérience donne effectivement τ semblable à τ' ($\sim 7\ 10^{-4}$ sec), et Legay conclut que c'est un argument en faveur du mécanisme qu'il propose.

Pour terminer notre introduction nous allons très brièvement résumer les progrès réalisés ces dernières années dans la réalisation des lasers I.R. à oxyde de carbone.

1. Lasers refroidis à 77 °K :

Un premier type, mis au point en 1968 par Osgood et Eppers,[10] fonctionne dans l'azote liquide par excitation interne d'un mélange de CO -He-Air, et émet une puissance de 20 watt . Ne pouvant obtenir d'émission en l'absence d'air, Osgood et Eppers en concluent que l'azote est indispensable pour obtenir un effet laser dans ce type d'appareil. Reprenant l'année suivante leurs expériences, Osgood et coll [11,12] constatent que l'oxygène remplace avantageusement l'air, donc que l'azote n'intervient pas dans le mécanisme d'excitation, et ils obtiennent une puissance de 75 W avec un rendement de 16 %. Mesurant le temps de récupération, ils trouvent un $\tau \sim 3{,}5\ 10^{-4}$ sec, indépendant de la présence d'azote, ce qui les renforce dans leur interprétation sur l'absence du rôle de l'azote. Ils obtiennent une soixantaine de raies entre v = 19 et v = 4, et calculent une température de rotation de 150 °K, et une température de vibration de 10.000 °K. Enfin ils observent les émissions visibles et U-V du premier système positif de N_2, du système γ de NO, et de systèmes violet et rouge du radical CN. Ils concluent que seuls restent possibles comme explication de l'émission laser la recombinaison de CO dissocié, donnant de hauts niveaux de vibration dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, ou la désexcitation de CO électroniquement excité, donnant aussi de hauts états vibrationnels, cette dernière possibilité leur semblant en désaccord avec la longueur du temps de récupération mesuré par eux et par Patel [5] dans un laser pulsé. Par ailleurs ils déclenchent leur laser par un miroir tournant, et obtiennent des impulsions de largeur à mi-hauteur variant entre 200 et 800 nanosecondes.

Yardley [13] étudie la fluorescence émise transversalement par un laser à CO-He déclenché et refroidi à l'azote liquide, pour des transitions où $\Delta v = 2$. Il trouve un temps d'équilibration des différents niveaux vibrationnels de l'ordre de 200 µsec, à 1 torr, et proportionnel à la pression de CO. Il conclut de son étude que CO est essentiellement excité par impact électronique, et s'équilibre par échange V-V selon la théorie classique de Shuler[III,4] qui utilise le modèle de l'oscillateur harmonique.

Graham et coll [14], par l'observation du retard séparant l'appari-

tion des différentes transitions d'un laser à CO-He refroidi à 77 °K ou à 195 °K, et pulsé, attribuent l'inversion de population de CO à l'échange V-V entre niveaux voisins de la résonance, compte tenu de l'anharmonicité des molécules : à 77 °K, seule la réaction :

$CO\ (v) + CO\ (0) \rightarrow CO(v=1) + CO\ (1)$ est efficace. Les niveaux supérieurs sont ensuite peuplés tour à tour par un phénomène de cascades, et les différentes transitions apparaissent. Ils ajoutent que la puissance obtenue ne peut s'expliquer par une inversion partielle des populations.

Bhaumik et coll [15,16,17] font fonctionner un laser à $CO-He-O_2$ refroidi à 77 °K observent une augmentation considérable de la puissance de sortie quand ils ajoutent du xénon. Ils constatent le même effet sur la puissance de sortie d'un laser à $CO-N_2-He-O_2$ fonctionnant à la température ordinaire, en ajoutant soit du xénon soit de la vapeur de mercure au mélange gazeux. Ils attribuent l'effet de ces deux gaz à un abaissement de l'énergie moyenne des électrons qui se rapprocherait alors de la valeur la plus favorable pour l'excitation vibrationnelle de CO, et à l'augmentation de la densité électronique globale.

Bréchignac [18,19], dans un travail effectué à au laboratoire sur un laser à $CO-He-O_2$ refroidi à l'azote liquide, conclut que d'une part l'excitation de CO est essentiellement due à l'impact électronique, ce qui lui permet d'interpréter entre autres le rôle de l'hélium et d'autres paramètres intervenant dans l'émission de CO, et est confirmé par les études précédemment citées, d'autre part que l'inversion de population se produit par des échanges V-V entre les molécules de CO, suivant les théories de Treanor et Rehm, Fisher et Kummler, et Bray. (voir chapitre III)

Signalons enfin que Freed [20] a mis au point récemment un laser à $CO-He-N_2-Xe$ fonctionnant en tube scellé, et donnant une puissance de plusieurs watts. Cet appareil qui a fonctionné plusieurs centaines d'heures sans détérioration, est peut-être appelé à un important développement sur le plan pratique.

Autres types de lasers :

Nous citerons pour terminer quatre autres types de lasers émet-

tant des raies dues à des transitions de CO vibrationnellement excité.

1. Lasers fonctionnant par détente :

Mc Kenzie [21] obtient un effet laser important en utilisant la détente d'un mélange CO-N_2 ou CO-A dans une tuyère : il observe même la transition v = 2 → v = 1 à 4,78 μ .

2. Laser à excitation transverse :

Wood et coll [22] utilisant une excitation transverse pulsée, obtiennent une émission laser avec un certain nombre de gaz, et en particulier avec CO.

3. Lasers mettant en jeu un processus chimique :

Barry et coll [23,24] en excitant un mélange He-Air-CH_4 ou un mélange He-Air-C_3H_8, observent l'émission laser de CO.

Un certain nombre d'auteurs, dont nous citerons Pollack [25], Gregg et Thomas [26], Arnold et Kimbell [27], Wittig et Coll [28,29,30], Lecuyer et Legay-Sommaire [31], observent l'émission laser de CO en excitant un mélange CS_2 + O_2 additionné d'hélium dans certains cas.

Nous voyons donc que plusieurs mécanismes étaient proposés pour expliquer l'effet laser observé à la température ordinaire avec un mélange d'azote et d'oxyde de carbone : ou bien CO est excité vibrationnellement par recombinaison des atomes C et O dissociés dans la décharge, ou bien une espèce hautement excitée contenue dans l'azote activé transmet son énergie à CO, qui s'excite vibrationnellement, ou bien ce sont les molécules d'azote vibrationnellement excitées qui transmettent par collisions résonantes leur énergie aux molécules de CO.

En 1968 quand Legay nous proposa d'étudier le mécanisme de ce laser, deux directions de recherche étaient indiquées. Il s'agissait d'une part de mesurer la répartition des populations dans les différents niveaux de vibration de CO en mesurant le gain de certaines transitions laser, expérience qui était en cours de montage ; d'autre part de découvrir la nature de la luminescence du tube laser et d'étudier sa relation avec l'émission I.R. de l'oxyde de carbone.

Nous allons donc, après avoir décrit les caractéristiques expérimentales du laser que nous avons étudié, rendre compte des résultats obtenus dans les deux directions de recherche indiquées, et les interpréter à l'aide des théories existantes sur les transferts d'énergie vibrationnelle et sur les équilibres d'oscillateurs anharmoniques.

Nous commencerons tout d'abord par une étude des propriétés de l'azote activé qui nous intéressent.

B I B L I O G R A P H I E

1 - LEGAY F. et LEGAY-SOMMAIRE N. Compt. Rend. 259, 99 (1964)

2 - PATEL C.K.N., FAUST W.L. et Mc FARLANE R.A.
Bull. Am. Phys. Soc. 9, 500 (1964)

3 - PATEL C.K.N. et KERL R.J. Appl. Phys. Lett. 5, 81 (1964)

4 - PATEL C.K.N. Phys. Rev. Lett. 12, 588 (1964)

5 - PATEL C.K.N. Phys. Rev. 141, 71 (1966)

6 - POLANYI J.C. J. Chem. Phys. 34, 347 (1961)

7 - LEGAY-SOMMAIRE N., HENRY L. et LEGAY F.
Compt. Rend. 260, 3339 (1965)

8 - PATEL C.K.N. Appl. Phys. Lett. 7, 246 (1965)

9 - LEGAY F. Compt. Rend. 266, 554 (1968)

10 - OSGOOD R.M. Jr. et EPPERS W.C. Jr.
Appl. Phys. Lett. 13, 409 (1968)

11 - OSGOOD R.M. Jr., NICHOLS E.R., EPPERS W.C. Jr. et PETTY R.D.
Appl. Phys. Lett. 15, 69 (1969)

12 - OSGOOD R.M. Jr., EPPERS W.C. Jr. et NICHOLS E.
I. E. E. E. QE6, 145 (1970)

OSGOOD R.M. Jr., EPPERS W.C. Jr. et NICHOLS E.
I. E. E. E. QE6, 567 (1970)

13a - YARDLEY J.T. J. Mol. Spec. 35, 314 (1970)

13b - YARDLEY J. T. J. Chem. Phys. 52, 3983 (1970)

14 - GRAHAM W.J., KERSHENSTEIN J., JENSEN J.T. Jr. et KERSHENSTEIN K.
Appl. Phys. Lett. 17, 194 (1970)

15 - MANN M.M., BHAUMIK M.L. et LACINA W.B.
Appl. Phys. Lett. 16, 430 (1970)

16 - BHAUMIK M.L. Appl. Phys. Lett. 17, 188 (1970)

17 - BHAUMIK M.L., LACINA W.B. et MANN M.M.
I. E. E. E. QE6, 575 (1970)

18 - BRECHIGNAC P. Thèse Doct. 3e Cycle, Orsay 1971

19 - BRECHIGNAC P. et LEGAY F. Appl. Phys. Lett. 18, 424 (1971)

20 - FREED C. Appl. Phys. Lett. 18, 458 (1971)

21 - Mc KENZIE R.L. Appl. Phys. Lett. 17, 462 (1970)

22 - WOOD O.R., BURKHARDT E.G., POLLACK M.A. et BRIDGES T.J.
Appl. Phys. Lett. 18, 261 (1971)

23 - BARRY J.D., BONEY W.E. et BRANDELIK J.E.
Appl. Phys. Lett. 18, 15 (1971)

24 - BARRY J.D., BONEY W.E. et BRANDELIK J.
I. E. E. E. QE7, 461 (1971)

25 - POLLACK M.A. Appl. Phys. Lett. 8, 237 (1966)

26 - GREGG D.W. et THOMAS S.J. J. Appl. Phys. 39, 4399 (1968)

27 - ARNOLD S.J. et KIMBELL G.H. Appl. Phys. Lett. 15, 351 (1969)

28 - WITTIG C., HASSLER J.C. et COLEMAN P.D.
Appl. Phys. Lett. 17, 117 (1970)

29 - WITTIG C., HASSLER J.C. et COLEMAN P.D. Nature 226, 845 (1970)

30 - WITTIG C., HASSLER J.C. et COLEMAN P.D.
J. Chem. Phys. 55, 5523 (1971)

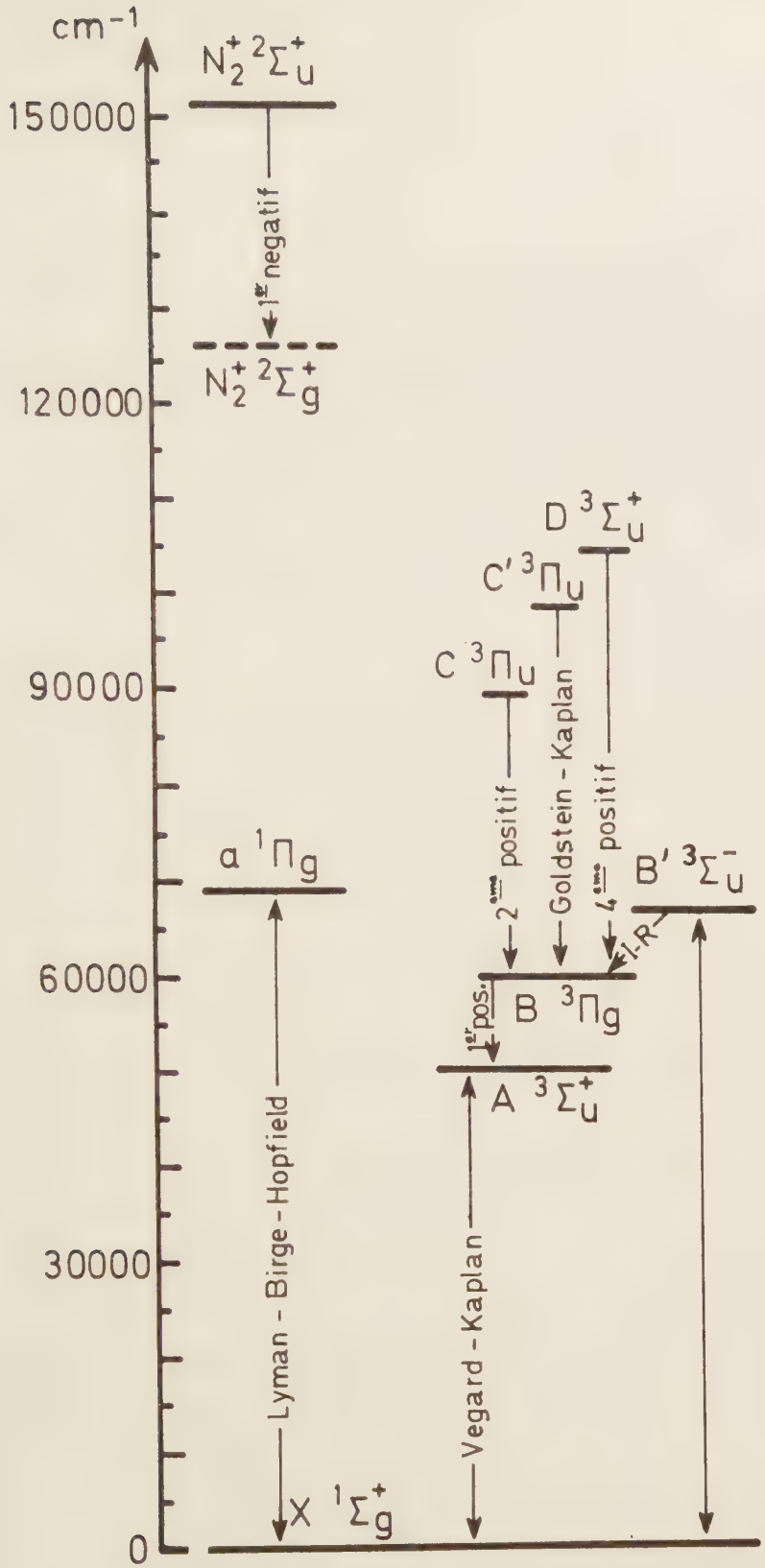
CHAPITRE I

AZOTE ACTIVE

L'azote excité par une décharge électrique possède la propriété de rester luminescent un certain temps après que l'excitation a cessé. Cette "post-luminescence" a été très longuement étudiée depuis les premiers travaux de Lewis [1] en 1900-1904 et de Strutt [2] en 1911-1913, et on désigne par "azote activé" l'ensemble des espèces formées par l'excitation en phase gazeuse de l'azote.* Ces espèces sont : des molécules neutres vibrationnellement excitées, des molécules électroniquement excitées, des ions, des électrons et des atomes à l'état fondamental ou excités, et cet ensemble possède une grande réactivité chimique. On étudie et on utilise l'azote activé en faisant circuler un courant d'azote à travers une décharge (haute tension ou haute fréquence) et, si on distingue actuellement par leurs durées de vie et leurs caractéristiques spectrales plusieurs "post-luminescences" (au moins quatre), les théories ne sont pas encore toutes unifiées quant à l'interprétation de leurs mécanismes respectifs.

Les deux luminescences les plus connues et les mieux étudiées sont : la luminescence jaune de Lewis-Rayleigh (L.R.A.) et la post-luminescence rose (P.A.). Le mécanisme de cette dernière ne sera pas discuté ici.

* On pourra consulter l'ouvrage très complet de Wright et Winkler [3] sur le sujet.



Niveaux d'énergie de N_2

Figure - 1 -

1. Luminescence de Lewis Rayleigh (L.R.A.) :

La figure 1 montre le diagramme des principaux états électroniques de l'azote. La L.R.A., que nous observons bien dans notre tube en l'absence de CO, a une durée de vie de plusieurs secondes, et elle est essentiellement caractérisée (pour des pressions comprises entre 1 et 20 torr) par l'émission du 1er système positif ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$), avec une augmentation très nette de l'intensité des bandes originaires des niveaux v' = 11, 6 et 2, et l'absence complète de bandes originaires de niveaux supérieurs à v' = 12.

On admet actuellement, pour expliquer la L.R.A. le mécanisme suivant, d'après Berkowitz, Chupka et Kistiakowsky [4] :

a - Recombinaison des atomes d'azote formés dans la décharge

$$(1) \qquad N(^4S) + N(^4S) + M \rightleftharpoons N_2(^5\Sigma_g^+) + M$$

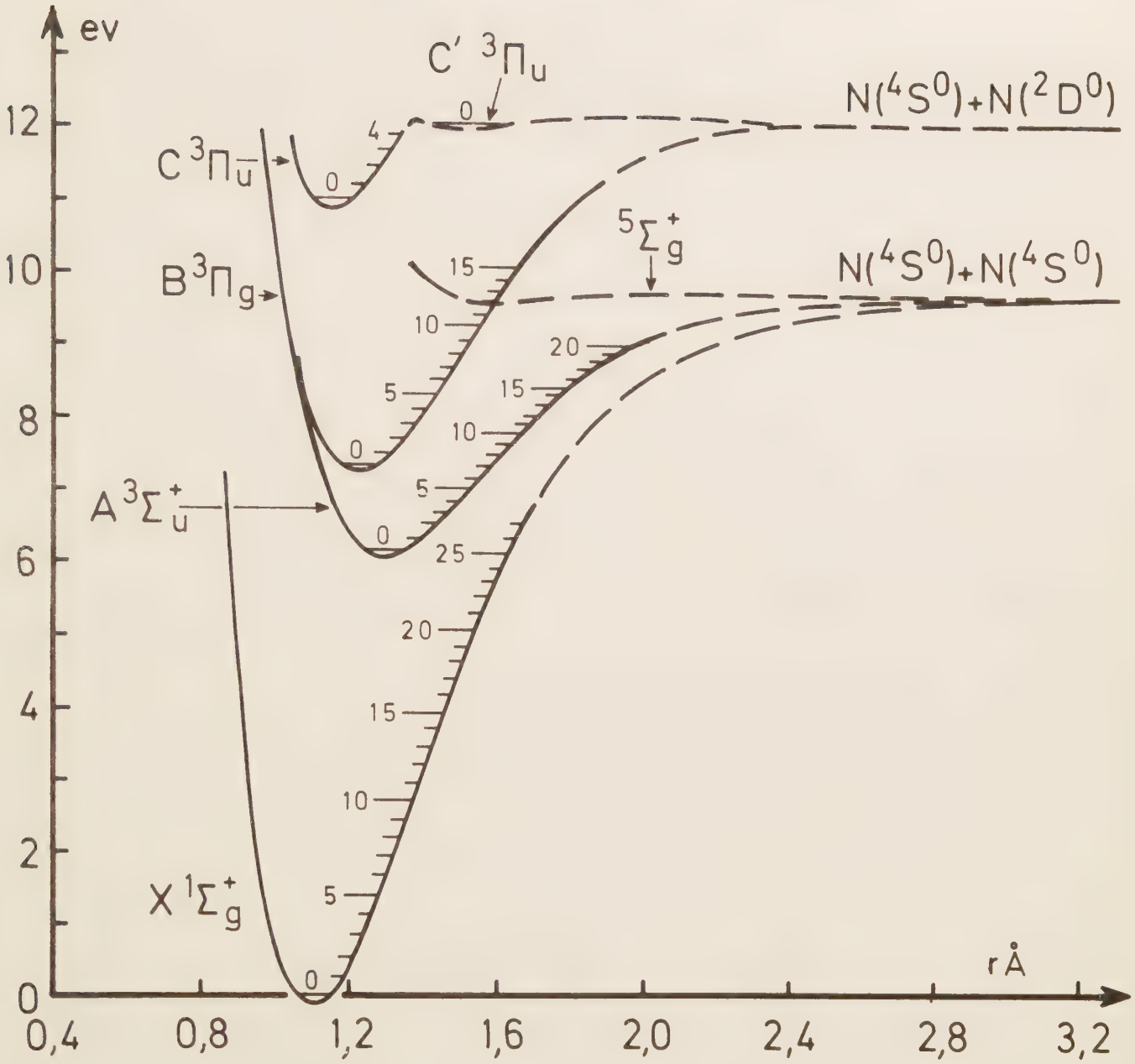
b - Passage de l'état $^5\Sigma_g^+$ à l'état $B^3\Pi_g$

$$(2) \qquad N_2(^5\Sigma_g^+) + M \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + M$$

c - Emission du 1er positif

$$(3) \qquad N_2(B^3\Pi_g) \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\upsilon$$

Réaction (1) : la recombinaison de deux atomes d'azote à l'état fondamental, dont l'existence est prouvée par différentes méthodes que nous résumerons plus loin, au contact d'une troisième particule -supposée être $N_2(X^1\Sigma_g^+)$-, forme une molécule d'azote dans l'état $^5\Sigma_g^+$. Ce dernier, dont l'existence a été proposée pour la première fois par Gaydon [5] aurait une durée de vie relativement grande, et sa courbe d'énergie potentielle précisée par Herzberg [6], Carroll [7] et Mulliken [8], coupe la courbe d'énergie potentielle de l'état $B^3\Pi_g$ au voisinage du niveau v' = 12 de celui-ci, les courbes d'énergie potentielle de ces niveaux sont représentées sur la figure 2.



Courbes d'énergie potentielle de N_2 d'après Gilmore [9].

Figure - 2 -

La réaction (2) montre le passage de l'état $^5\Sigma_g^+$ à l'état $B^3\Pi_g$ par collision avec un changement de multiplicité, qui porte la molécule d'azote dans l'état supérieur de la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ (qui représente l'émission du 1er système positif).

Ce mécanisme a l'avantage de rendre compte :

- de la variation de l'intensité de la L.R.A. avec le carré de la concentration en atomes d'azote, (Kistiakowsky et coll. [4, 10]),

- de l'intensité anormale des bandes originaires du niveau v' = 11 du 1er système positif.

Il n'explique cependant pas l'intensité anormale des bandes originaires des niveaux v' = 6 et v' = 2. Bayes et Kistiakowsky [11] complètent le mécanisme précédent pour des pressions ∿ 5 torr ; ils ajoutent à la réaction (2) une série de réactions du même type, où l'état $^5\Sigma_g^+$ se transformerait par collisions avec une molécule M, en états intermédiaires :

$$(2)' \qquad N_2(^5\Sigma_g^+) + M \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v=12,11,10} + M$$

$$\longrightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-)_{v=8,7,6} + M$$

$$\longrightarrow N_2(^3\Delta_u) + M$$

$$\longrightarrow N_2(a^1\Pi_g) + M$$

Les états intermédiaires se désexciteraient par :

$$(3)' \qquad N_2(B^3\Pi_g)_{v=12,11,10} \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v''=8,7,6} + h\upsilon$$

$$N_2(B'^3\Sigma_u^-)_{v'=8,7,6} \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v''=4,3,2} + h\upsilon$$

$$N_2(B^3\Pi_g)_{v'=4,3,2} \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v''=2,1,0} + h\upsilon$$

$$N_2(^3\Delta_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v''=2,6,5} + h\upsilon$$

$$N_2(B^3\Pi_g)_{v'=7,6,5} \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v''=4,3,2} + h\upsilon$$

$$N_2(a\,^1\Pi_g) \longrightarrow N_2(X\,^1\Sigma_g^+) + h\nu$$

Cet ensemble de réactions complémentaires rend compte de l'intensité des différentes bandes du 1er système positif dans la L.R.A. Il rend aussi compte de l'observation de bandes dans l'U-V lointain et dans l'I.R. Enfin le processus général proposé semble bien confirmé par les travaux de Young et Clark [12], qui observent que la distribution relative des intensités des différentes bandes du 1er système positif reste inchangée pendant les 140 premières secondes qui suivent l'excitation, ce qui montrerait qu'un seul précurseur est à l'origine de tout le processus d'émission. Notons cependant que Campbell et Thrush [13] contestent cette interprétation, et font intervenir l'état $A^3\Sigma_u^+$ de N_2 comme précurseur de la post-luminescence (l'existence, la durée de vie et la concentration relative de cet état $A^3\Sigma_u^+$ reste un grand sujet de controverse).

2. Post-luminescence rose (P.A.) :

Le P.A. (Pink Afterglow) découvert par Beale et Broida en 1959 [14] apparaît environ 5 msec après la décharge, et dure environ 2 msec. Il est précédé et suivi de la L.R.A. et est caractérisé par l'émission du 1er système négatif de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$), du 1er système positif de N_2 ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$), et par une faible émission du 2ème système positif ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$). L'étude en absorption a été faite par Tanaka, Innes, Jursa et Nakamura [15] qui remarquent que l'azote employé doit être très pur. Le principal résultat de leur étude est que les bandes d'absorption observées ont pour origine les niveaux vibrationnellement excités de N_2 à l'état fondamental ($X^1\Sigma_g^+$), et les auteurs en concluent que $N_2^\ddagger$ est une des espèces les plus actives présentes dans le P.A.

Brocklehurst et Nicholls [16] observent eux aussi la présence de $N_2^\ddagger$ dans le P.A. et proposent un "quenching" plus efficace sur les bas niveaux de vibration de $N_2^\ddagger$ par un "effet de densité" pour expliquer la présence de molécules $N_2^\ddagger$ dans les hauts niveaux de vibration. Brocklehurst [17] réétudie la question et fait intervenir une redistribution de l'énergie vibrationnelle dans la zone sombre séparant la décharge du P.A. par des échanges V-V, suivant les théories des oscillateurs anharmoniques de Treanor et coll. que nous verrons plus loin.

Nous nous intéresserons, après cette brève introduction, à la présence de deux espèces, pour nous essentielles, contenues dans l'azote activé. La première est représentée par les molécules vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental, la deuxième par les atomes d'azote dans l'état fondamental ^4S, lesquels seraient responsables de la réactivité chimique de l'azote activé.

I. MOLECULES VIBRATIONNELLEMENT EXCITEES $N_2^{\ddagger}$:

Nous venons de voir que la présence de molécules $N_2^{\ddagger}$ était invoquée à la fois dans la L.R.A. et dans le P.A.; nous allons résumer les méthodes qui ont été utilisées pour mettre en évidence la présence de cette espèce excitée dans l'azote activé.

Deux types de méthodes ont été employés : les méthodes spectroscopiques et les méthodes calorimétriques.

- Spectroscopie électronique

La spectroscopie d'émission a été peu utilisée car les deux principaux systèmes observés, le système de Vegard-Kaplan (V-K) $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ et le système de Lyman - Birge - Hopfield (L-B-H) $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ sont formés par des transitions interdites, et s'observent donc assez difficilement. Campbell et Thrush [18] ont détecté l'émission du système L-B-H dans l'azote activé ($v' = 0$ à $v' = 3$ $v'' = 2$ à $v'' = 8$).

Par contre la spectroscopie d'absorption, utilisée en 1959 par Dressler [19], puis par Ogawa, Tanaka et Jursa en 1964 [20] prouve l'existence de $N_2^{\ddagger}$: Dressler étudie l'absorption du système L-B-H et trouve que le niveau $v'' = 1$ de $X^1\Sigma_g^+$ est peuplé à une concentration relative d'environ 10%. Ogawa et coll., étudiant par absorption les transitions $b^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ et $b'^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ observent les niveaux $v'' = 4$ à $v'' = 29$ dans l'état fondamental.

- Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse, beaucoup utilisée pour l'étude de la post-luminescence de l'azote, a permis de montrer de façon indirecte la présence de molécules $N_2^\ddagger$: Jackson et Schiff [21] en 1955 suggèrent qu'une espèce excitée N_2^* est génératrice des atomes d'azote qu'ils observent dans l'azote activé, et Evans et Winkler [22] qui attribuent aux atomes N et aux molécules $N_2^\dagger$ la réactivité de l'azote activé, identifient cette espèce N_2^* avec $N_2^\ddagger$, dans une étude sur laquelle nous reviendrons (chapitre VI). Winkler et coll. [23] reviennent sur cette attribution dans leurs travaux sur l'action de l'azote activé sur les hydrocarbures.

Kenty en 1964 [24] en excitant un mélange de 1 % de N_2 dans l'argon, estime qu'il existe des molécules vibrationnellement excitées $N_2^\ddagger$ d'énergie comprise entre 1 et 2,5 ev. Foner et Hudson en 1966 [25] estiment que 8 % des molécules à l'état fondamental sont vibrationnellement excitées, certaines pouvant atteindre une énergie de 7,5 ev.

- Méthodes calorimétriques

Les méthodes calorimétriques, utilisées par Kaufman et Kelso [26] puis par Morgan et Schiff [27] ont donné des preuves irréfutables de l'existence de $N_2^\dagger$ dans l'azote activé, et ont donné aussi des ordres de grandeurs convenables des énergies mises en jeu :

Kaufman et Kelso mesurent l'élévation de température produite par l'addition de N_2O après la décharge électrique dans un système à flux continu. Par spectrométrie de masse ils constatent que N_2O ne réagit pas, et obtiennent les deux résultats très importants suivants :

- NO ne réagit pas avec $N_2^\ddagger$, mais seulement avec N, en donnant des molécules vibrationnellement excitées $N_2^\ddagger$:

$$(4) \qquad NO + N \longrightarrow N_2^\ddagger + \tfrac{1}{2}O_2$$

- les molécules $N_2^\ddagger$ sont formées dans la décharge indépendamment de la post-luminescence.

Le travail fondamental de Morgan et Schiff, qui mesurent l'énergie produite par la recombinaison des atomes N au contact d'un filament métallique, montre que les molécules vibrationnellement excitées $N_2^{\ddagger}$ sont désexcitées uniquement par les chocs contre les parois, donc qu'elles ont une très grande durée de vie. Les auteurs fournissent une estimation de l'énergie vibrationnelle contenue dans l'azote activé : 6,03 Kcal/mole d'azote, ainsi que de celle contenue dans les molécules $N_2^{\ddagger}$ formées par la réaction (4) : 20 ± 4 Kcal/mole. Dunford et coll. [28] contestent les résultats précédents, et affirment que les molécules $N_2^{\ddagger}$ ($X\,^1\Sigma_g^+$) dans l'état $v > 1$ n'existent pas dans l'azote activé. Mais cette contestation resta sans suite ; on ne comprend d'ailleurs pas comment Dunford et coll. puissent admettre que l'état $v = 1$ soit peuplé sans que cela n'implique que les niveaux supérieurs le soient aussi.

- Vibroluminescence

L'énergie vibrationnelle contenue dans l'azote activé a enfin été utilisée pour obtenir l'excitation d'autres espèces par transfert d'énergie ; nous parlerons des travaux de Starr et Shaw [29], Mc Gillis et Krause [30] sur les vapeurs de sodium, potassium et cesium dans le chapitre VI, et citerons ici ceux de Legay et coll. [31a →g] Joeckle et Peyron [32], Milne et coll. [33], Kennealy et coll. [34] sur la vibroluminescence.

La première observation de la vibroluminescence, représentée par les réactions

$$N_2^{\ddagger} + AB \longrightarrow N_2 + AB^{\ddagger}$$

$$AB^{\ddagger} \longrightarrow AB + h\upsilon$$

a été faite en 1963 par Legay et Barchewitz [31a] qui observent une émission infra-rouge à 4,3 μ (et à 4,5 μ) quand CO_2 (et N_2O) sont mélangés à de l'azote activé. L'interprétation en est tout de suite donnée d'un transfert vibrationnel de l'azote à CO_2 ou à N_2O, transfert possible à cause de la quasi-coïncidence du premier quantum de vibration de N_2 - 2331 cm^{-1} avec le premier quantum de la vibration υ_3

de CO_2 : 2349 cm^{-1} et celui de la vibration υ_3 de N_2O : 2224 cm^{-1}. La même année la vibroluminescence de CO est observée dans des conditions semblables par Legay et Legay-Sommaire [31b] jusqu'au niveau v = 4 et les résultats détaillés sont publiés l'année suivante [31c]. Joeckle et Peyron [32] en 1965 observent la vibroluminescence de CO jusqu'au niveau v = 28, et Milne et coll. [33], étudiant la luminescence de CO_2 et N_2O mélangés à l'azote activé, confirment le mécanisme de transfert proposé par Legay et Barchewitz [31a].

La vibroluminescence met donc en évidence la présence de molécules $N_2^{\ddagger}$ dans l'azote activé, et un travail de synthèse rédigé par Legay-Sommaire [35] établit définitivement les détails du mécanisme qui sera utilisé dans les lasers moléculaires à azote activé.

II. ATOMES D'AZOTE :

Il y aurait beaucoup à dire sur la présence d'atomes d'azote dans l'azote activé, et nous allons résumer très brièvement la question.

Dès 1912, Strutt [2] postule la présence d'atomes N pour expliquer la réactivité chimique de l'azote activé, et Evans et coll. [22] reprennent cette hypothèse. Les méthodes physiques employées pour détecter les atomes N sont : la spectrométrie de masse (Berkowitz et coll. [4], Jackson et Schiff [21], Foner et Hudson [25]), la résonance paramagnétique électronique (Heald et Beringer [36], Ultee [37], Bayes et coll. [38], Mc Donald et coll. [39]), la spectroscopie d'absorption (Tanaka et coll. [15][20], Fairchild et Clark [40], Morse et Kaufman [41]). Enfin la concentration des atomes d'azote est appréciée en général par deux méthodes de "titration" :

a - la réaction :

$$(4) \qquad N + NO \longrightarrow N_2 + \frac{1}{2} O_2$$

Comme on suppose que la L.R.A. est due à la recombinaison des atomes d'azote, on ajoute du NO jusqu'à la disparition de la luminescence

jaune, et la quantité ainsi ajoutée donne la concentration en atomes N ; c'est la méthode que nous avons employée.

b - la réaction :

(5) $N + HCX \longrightarrow HCN + X'$

On dose ensuite HCN formé. Notons que ces deux méthodes de titration sont controversées, car certains auteurs pensent que par suite de réactions secondaires, elles ne donnent pas les mêmes résultats.

Herron et coll. [42] ont montré par spectrométrie de masse qu'au voisinage de 1 torr les deux méthodes donnaient les mêmes concentrations de N , si l'azote est activé par excitation H.F.. Elias [43] mesure la diminution de pression d'une portion isolée de gaz excité due à la recombinaison des atomes, et montre que la titration par NO est meilleure. Cette concentration est de l'ordre de 1 %.

Nous terminerons en faisant remarquer que si les atomes d'azote dans l'état ^4S fondamental sont, sans doute possible, en concentration appréciable, la présence d'atomes dans les états excités ^2D, ^2P a été mise en évidence elle aussi, mais à des concentrations beaucoup plus faibles. Des auteurs font intervenir ces états excités dans certains mécanismes, en particulier dans celui de la post-luminescence rose.

Origine des molécules $N_2^\ddagger$ et des atomes $N(^4S)$

1. Molécules $N_2^\ddagger$ $(X\,^1\Sigma_g^+)$

D'après les travaux de Schulz [44], on peut affirmer que les molécules $N_2^\ddagger$ sont formées dans la décharge par collision de molécules N_2 $(X\,^1\Sigma_g^+)$ avec des électrons. Il y aurait formation intermédiaire d'un ion N_2^-.

Par ailleurs la réaction de recombinaison des atomes d'azote donne elle aussi des molécules vibrationnellement excitées dans l'état fondamental :

$$(6) \qquad N(^4S) + N(^4S) \rightarrow N_2^+$$

(Polanyi [45]) mais en très faible quantité. Nous pensons plutôt que la réaction inverse a lieu.

Par ailleurs, Young [46] propose que des molécules N_2^+ se forment par la réaction :

$$N + N_2 (A^3\Sigma_u^+)_{v=0} \rightarrow N_2 (X^1\Sigma_g^+)_{v=25} + N$$

2. Atomes d'azote $N(^4S)$:

L'origine des atomes d'azote n'est pas clairement établie. Ces atomes se forment dans la décharge, mais il n'est pas impossible que les molécules d'azote $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ portées dans des très hauts niveaux de vibration se dissocient après la décharge et forment une source complémentaire d'atomes $N(^4S)$.

B I B L I O G R A P H I E

1 - LEWIS E.P. Ann. Physik 4 2, 459 (1900)

LEWIS E.P. Astrophys. J. 12, 8 (1900)

LEWIS E.P. Phys. Rev. 18, 125 (1904)

2 - STRUTT R.J. Proc. Roy. Soc. A85, 219 (1911)

STRUTT R.J. et FOWLER A. Proc. Roy. Soc. A86, 105 (1912)

STRUTT R.J. Proc. Roy. Soc. A86, 56 (1912)

STRUTT R.J. Proc. Roy. Soc. A88, 539 (1913)

3 - WRIGHT A.N. et WINKLER C.A. Active Nitrogen (Acad. Press. 1968)

4 - BERKOWITZ J., CHUPKA W.A. et KISTIAKOWSKY G.B.
J. Chem. Phys. 25, 457 (1956)

5 - GAYDON A.G. Nature 153, 407 (1944)

6 - HERZBERG G. Spectra of Diatomic Molecules
(D. Van Nostrand Company, Inc. 1950)

7 - CARROLL P.K. J. Chem. Phys. 37, 805 (1962)

8 - MULLIKEN R.S. J. Chem. Phys. 37, 809 (1962)

9 - GILMORE F.R. J. Q. S. R. T. 5, 369 (1965)

10 - KISTIAKOWSKY G.B. et WARNECK P. J. Chem. Phys. 27, 1417 (1957)

11 - BAYES K.D. et KISTIAKOWSKY G.B. J. Chem. Phys. 32, 992 (1960)

12 - YOUNG R.A. et CLARK K.C. J. Chem. Phys. 32, 604 (1960)

13 - CAMPBELL I.M. et THRUSH B.A. Proc. Chem. Soc. Déc. 1964 p. 410

14 - BEALE G.E. et BROIDA H.P. J. Chem. Phys. 31, 1030 (1959)

15 - TANAKA Y., INNES F.R., JURSA A.S. et NAKAMURA M.
J. Chem. Phys. 42, 1183 (1965)

16 - BROCKLEHURST B. et NICHOLLS R.W. Nature 223, 824 (1969)

17 - BROCKLEHURST B. Nature 236, 12 (1972)

18 - CAMPBELL I.M. et THRUSH B.A. Trans. Far. Soc. 65, 32 (1969)

19 - DRESSLER K. J. Chem. Phys. 30, 1621 (1959)

20 - OGAWA M., TANAKA Y. et JURSA A.S. J. Chem. Phys. 41, 3351 (1964)

21 - JACKSON D.S. et SCHIFF H.I. J. Chem. Phys. 23, 2333 (1955)

22 - EVANS H.G.V. et WINKLER C.A. Can. J. Chem. 34, 1217 (1956)

23 - GARTAGANIS P.A. et WINKLER C.A. Can. J. Chem. 34, 1457 (1956)
WRIGHT A.N. et WINKLER C.A. J. Phys. Chem. 67, 172 (1963)

24 - KENTY C. Proc. 3rd Intern. Conf. Phys. Electron. At. Collisions, London 1963 (North-Holland Publ. Amsterdam 1964)

25 - FONER S.N. et HUDSON R.L. J. Chem. Phys. 45, 40 (1966)

26 - KAUFMAN F. et KELSO J.R. J. Chem. Phys. 28, 510 (1958)

27 - MORGAN J.E. et SCHIFF H.I. Can. J. Chem. 41, 903 (1963)

28 - DUNFORD H.B., MILTON E.R.V. et WHALEN D.L.
Can. J. Chem. 42, 2504 (1964)

29 - STARR W.L. J. Chem. Phys. 43, 73 (1965)
STARR W.L. et SHAW T.M. J. Chem. Phys. 44, 4181 (1966)

30 - Mc GILLIS D.A. et KRAUSE L. Phys. Rev. 153, 44 (1967)

31a - LEGAY F. et BARCHEWITZ P. Compt. Rend. 256, 5305 (1963)

31b - LEGAY F. et LEGAY-SOMMAIRE N. Compt. Ren. 257, 2644 (1963)

31c - LEGAY F. et BARCHEWITZ P. Mémoire Soc. Roy. Soc. Liège
5ème Sér. IX 74 (1964)

31d - LEGAY-SOMMAIRE N. et LEGAY F. J. Phys. 25, 917 (1964)

31e - LEGAY F. J. Phys. 25, 999 (1964)

31f - ABOUAF R. et LEGAY F. J. Chim. Phys. 63, 1393 (1966)

31g - LEGAY F. J. Chim. Phys. 64, 9 (1967)

32 - JOECKLE R. et PEYRON M. Compt. Rend. 261, 1819 (1965)

33 - MILNE E.L., STEINBERG M. et BROIDA H.P.
J. Chem. Phys. 42, 2615 (1965)

34 - KENNEALY J.P., STAIR A.T. Jr. et BRUCE M.H.
J. Chim. Phys. 64, 43 (1967)

STAIR A.T. Jr., KENNEALY J.P. et MURPHY R.E.
J. Chim. Phys. 64, 52 (1967)

35 - LEGAY-SOMMAIRE N. Thèse Doct. ès Sc. Phys. Paris (1970)

36 - HEALD M.A. et BERINGER R. Phys. Rev. 96 645 (1954)

37 - ULTEE C.J. J. Phys. Chem. 64, 1873 (1960)

38 - BAYES K.D., KIVELSON D. et WONG S.C.
J. Chem. Phys. 37, 1217 (1962)

39 - Mc DONALD C.C. et GOLL R.J. J. Phys. Chem. 69, 293 (1965)

40 - FAIRCHILD C.E. et CLARK K.C. Phys. Rev. Lett. 9, 100 (1962)

41 - MORSE F.A. et KAUFMAN F. J. Chem. Phys. 42, 1785 (1965)

42 - HERRON J.T., FRANKLIN J.L., BRADT P. et DIBELER V.H.
J. Chem. Phys. 30, 879 (1959)

HERRON J.T. J. Res. Nat. Bur. Stand. A65, 411 (1961)

43 - ELIAS L. J. Chem. Phys. 42, 4311 (1965)

ELIAS L. J. Chem. Phys. 44, 3810 (1966)

44 - SCHULZ G.J. Phys. Rev. 116, 1141 (1959)

SCHULZ G.J. Phys. Rev. 135, A988 (1964)

45 - POLANYI J.C. J. Chem. Phys. 31, 1338 (1959)

46 - YOUNG R.A. Can. J. Chem. 44, 1171 (1966)

CHAPITRE II

FONCTIONNEMENT DU LASER

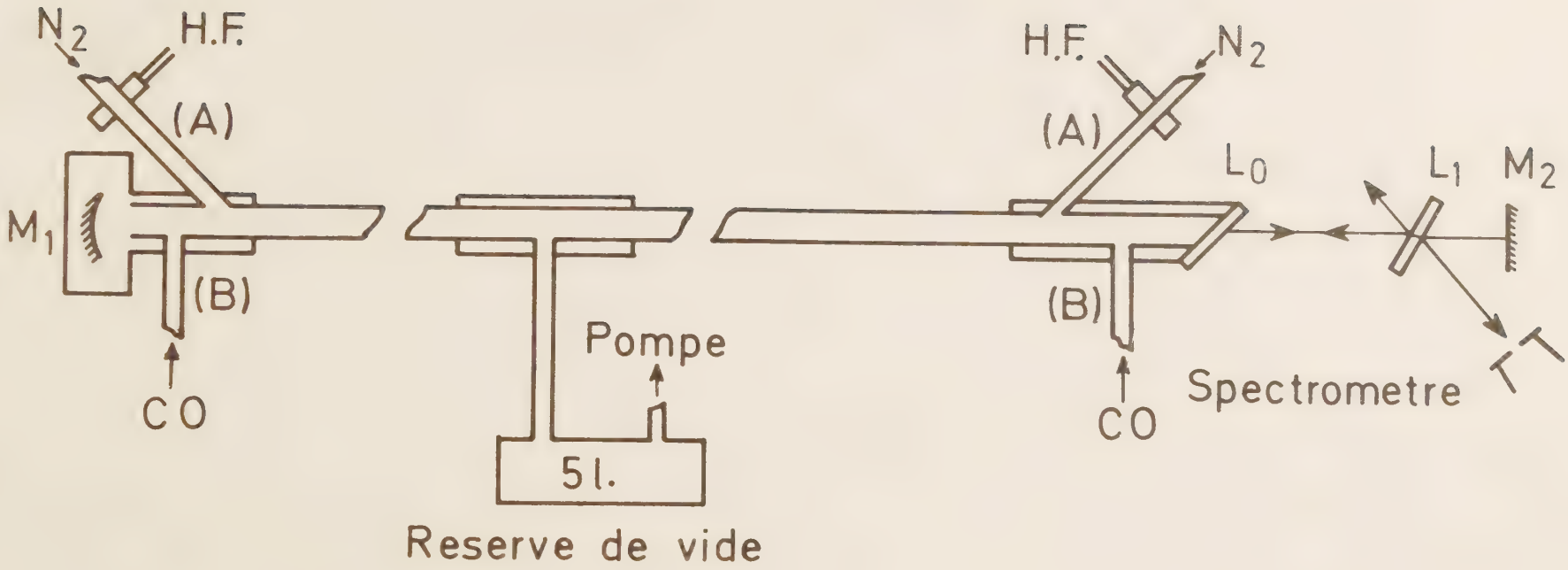

N2
H.F.
(A)
M1
(B)
CO
Pompe
5 l.
Reserve de vide
H.F.
N2
(A)
L0
L1
M2
(B)
CO
Spectrometre

Figure - 1 -

I. DESCRIPTION :

Comme le montre le schéma 1, la cavité laser est formée d'un tube de 1m90 de long et de diamètre intérieur de 18 mm fermé à une extrémité par un miroir concave M_1 doré de 4 m de distance focale, et à l'autre par une fenêtre de fluorine de 5 mm d'épaisseur sous incidence de Brewster. Le tube est soit entièrement en téflon d'épaisseur 7,5 mm, soit formé d'un tube de quartz dans lequel est enfilé un cylindre en téflon de type "soudé" d'épaisseur 1 mm. Dans l'axe de la cavité, à 40 cm de la fenêtre de fluorine, se trouve le second miroir M_2 fermant la cavité optique, miroir doré lui aussi mais plan. Une lame de fluorine placée dans la partie libre de la cavité permet d'extraire une partie de l'émission I.R. du tube.

Aux deux extrémités du tube dans la partie supérieure se trouvent deux ajutages obliques, marqués A sur le schéma, qui sont les arrivées de l'azote. Ces ajutages sont en pyrex et sur chacun d'eux est placée une cavité haute fréquence en laiton construite suivant le modèle décrit par Fehsenfeld, Evenson et Broida [1] et refroidie par un jet d'air comprimé. Ces cavités sont alimentées par deux générateurs micro-ondes fonctionnant à une fréquence fixe de 2450 MHz, d'une puissance de 150 W environ. Un guide de longueur réglable placé à la sortie des générateurs permet d'optimiser l'accord des cavités sur la fréquence donnée.

Dans la partie inférieure et un peu en amont des arrivées d'azote A se trouvent les arrivées de l'oxyde de carbone marquées B. Le schéma 2 montre le détail de l'extrémité du tube comportant le miroir interne : la pièce en laiton comporte trois vis traversant des passages étanches, qui permettent de régler le miroir concave perpendiculairement à l'axe optique.

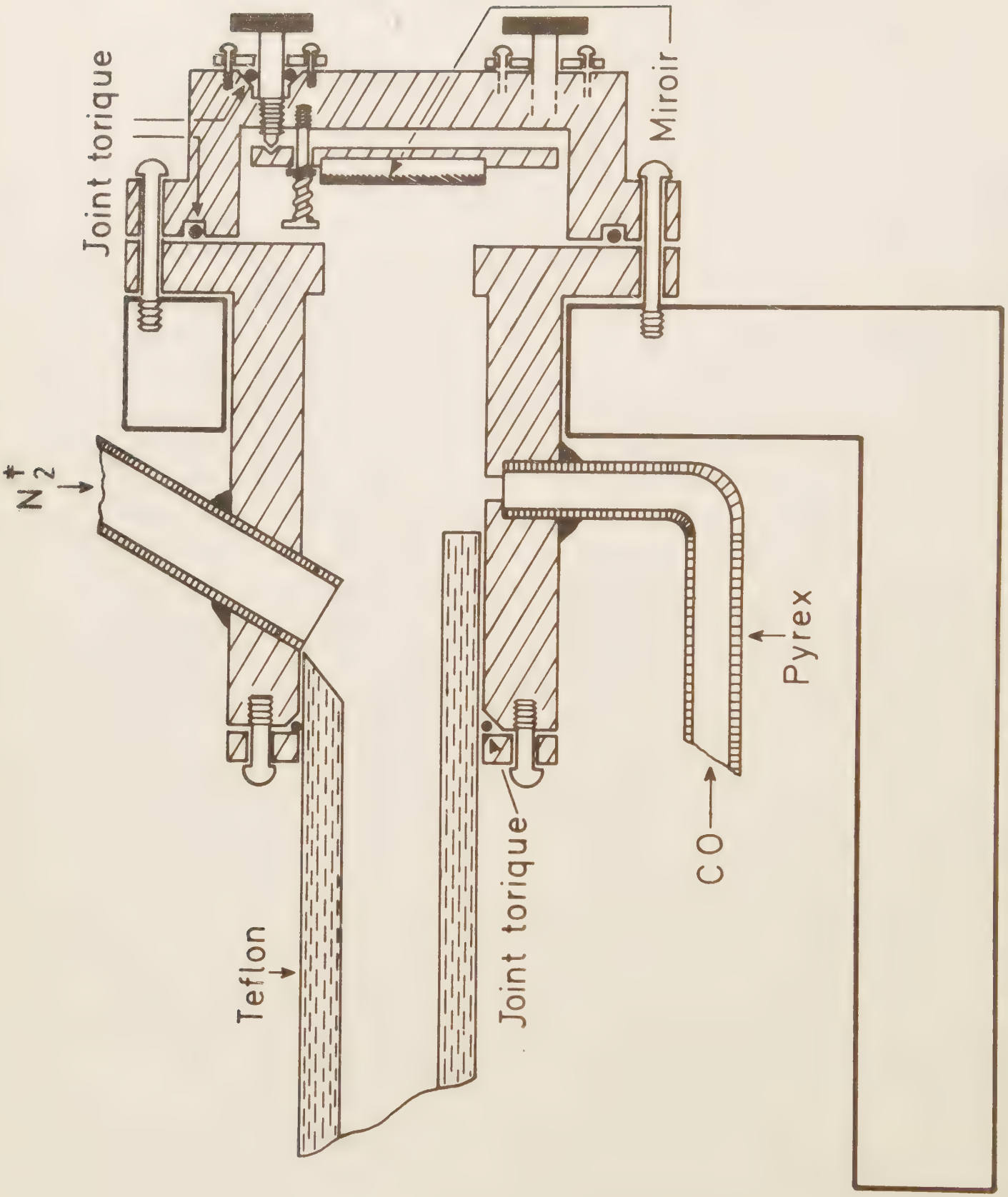


Figure - 2 -

Au milieu de la cavité, le tube est percé d'un orifice menant à la pompe ; avant celle-ci se trouve un ballon de 5 litres qui a pour rôle d'atténuer les fluctuations du pompage.

La pression dans le tube est mesurée par un manomètre à mercure type Vacustat, placé soit à une extrémité du tube, soit près de l' l'orifice de pompage. Les débits gazeux sont mesurés par des débimètres Brooks étalonnés, et les robinets d'admission sont à pointeau (Zivy).

II. CONDITIONS GENERALES DE FONCTIONNEMENT :

Remarquons tout d'abord que l'azote est excité par les décharges haute fréquence en dehors de la cavité optique, et que l'oxyde de carbone ne passant pas par les décharges, est excité uniquement par mélange avec l'azote activé dans le tube. On doit donc exclure une excitation directe de l'oxyde de carbone. Il n'y a pas d'électrode dans le tube : il n'y a donc pas d'impuretés métalliques que pourrait introduire un dispositif de décharge interne. Le tube est entouré d'un serpentin de caoutchouc métallisé où circule de l'eau de refroidissement.

1. Nature des gaz :

Les gaz fournis par "l'Air liquide", ont la pureté suivante

- Azote "R" : impureté principale H_2O < 10 vol. par million
- Oxyde de carbone "N 45" pureté 99,995 %
- Oxygène 99,988 %

2. Pressions des gaz :

Nous avons fait fonctionner le laser avec deux débits de pompage, le premier de 25 m^3/heure, et le second de 100 m^3/heure, en utilisant dans chaque cas une pompe "Alcatel" à double étage.

a) 1er Cas : pompe de 25 m^3/heure (montage "1")

- pression d'azote 6 torr
- pression d'oxyde de carbone 0,3 torr
- pression d'oxygène ∿ 0,005 torr

puissance de sortie ∿ 1 watt mesurée à l'aide d'une thermopile étalonnée.

b) 2ème Cas : pompe de 100 m^3/heure (montage "2")

- pression d'azote ∿ 3 torr
- pression d'oxyde de carbone ∿ 0,3 torr
- pression d'oxygène ∿ 0,017 torr

puissance de sortie environ 3 watt .

3. Nature et état des parois :

Nous avons essayé plusieurs diamètres de tube, mais le fonctionnement s'est révélé optimum pour le diamètre de 18 mm initialement choisi. Il y a deux effets contraires : si le diamètre du tube est grand, les parois sont moins désexcitantes pour la vibration comme nous le verrons plus bas, mais la vitesse d'écoulement est plus faible et la colonne amplificatrice devenant plus courte, le gain est plus faible ; si le diamètre est petit la vitesse d'écoulement est plus grande mais les parois deviennent plus désexcitantes.

La nature des parois du tube est apparue être un facteur fondamental pour le bon fonctionnement du laser. En effet il a été impossible d'observer une émission en employant un tube en pyrex, et avec un tube en quartz, la puissance observée a été dans les meilleurs cas le quart de celle obtenue avec un tube en téflon. Nous pensons que les parois ont essentiellement un rôle désactivant pour la vibration, et que c'est ce rôle qui rend essentiel l'emploi de téflon, ce dernier devant posséder un coefficient de désactivation

inférieur à celui du quartz et du verre "pyrex".

Le rôle des parois a été mis en évidence dès le début de l'étude de l'azote activé, et il est courant d'"empoisonner" les parois contre leur rôle désactivant pour la luminescence de Lewis Rayleigh en les enduisant d'une couche d'acide métaphosphorique par exemple : On considère cependant qu'on agit ainsi contre la recombinaison hétérogène des atomes d'azote, sources de la L.R.A. De nombreuses mesures ont été faites du coefficient γ de recombinaison des atomes au contact de différentes surfaces (voir par exemple les travaux de Wentink et coll [2], Young [3], Evenson et Burch [4]. Ces derniers donnent :

$\gamma = 5{,}5 \times 10^{-4}$ pour une paroi en quartz

$\gamma = 5 \times 10^{-6}$ pour une paroi en téflon

si on considère la réaction

$$N\,(^4S) + N\,(^4S) + \text{surface} \xrightarrow{k_1} N_2 + \text{surface}$$

on définit une constante de vitesse k_1, et γ est donné par :

$$\gamma = \frac{2\,r_o}{\bar{c}}\,k_1$$

r_o : rayon du tube

$\bar{c}$: vitesse moyenne des molécules .

Dans notre cas, nous supposons que les atomes d'azote interviennent dans une réaction secondaire avec CO, pour former des radicaux CN, réaction que nous étudierons en détail dans le chapitre VI. Aussi estimons-nous que les parois ont un effet essentiellement sur la vibration ; Deux mesures ont été effectuées sur cet effet :

Morgan et Schiff, dans un article déjà cité, [I,27] étudient la désexcitation de N_2 par les deux mécanismes possibles :

(1) $N_2^* + N_2 \xrightarrow{k_2} N_2 + N_2$

$N_2^* + \text{parois} \xrightarrow{k_3} N_2 + \text{paroi}$

et $k_{obs} = k_2 [N_2] + k_3$

Constatant que k_{obs} est indépendant de la pression de N_2, donc indépendant de $[N_2]$, ils concluent $k_2 = 0$; donc $N_2^{\ddagger}$ est désexcité uniquement par les parois, et ils trouvent ;

$$\gamma = (4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$$

Abouaf et Legay, [I,31f] par l'étude de la vibroluminescence de CO_2 trouvent pour $N_2^{\ddagger}$:

$$\gamma = (4,6 \pm 0,5) \times 10^{-4}$$

Les deux mesures tout à fait comparables ont été faites dans des cellules en verre "pyrex". Il est probable que le coefficient correspondant à des parois en téflon à une valeur plus faible si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour la recombinaison des atomes d'azote, et, si l'on admet avec Morgan et Schiff que le seul processus de désexcitation de $N_2^{\ddagger}$ est l'absorption de la vibration par les parois du tube, on interprète aisément l'effet de ces dernières sur la puissance émise par le laser.

D'autres observations ont confirmé notre interprétation :

4. Purification de CO :

Au bout de quelques dizaines d'heures de fonctionnement l'émission laser décroît puis disparaît complètement, et il devient alors nécessaire de nettoyer le tube en téflon avec une solution alcaline chaude pour retrouver le fonctionnement initial. Le tube est recouvert intérieurement d'un dépôt jaune-brun près des décharges, et d'un dépôt légèrement noir un peu plus loin. Nous avons d'abord utilisé de l'azote très pur sans résultat. Nous avons ensuite purifié l'oxyde de carbone en le faisant passer dans des pièges contenus dans de l'azote liquide : ces pièges retenaient effectivement du CO_2 et de la vapeur d'eau, impuretés de CO, mais leur présence n'empêchait pas la pollution du tube. Il se formait aussi dans les pièges un dépôt liquide jaunâtre, que nous avons identifié par une méthode chimique

(réaction avec la diméthylglyoxime) à un composé du nickel. Or par ailleurs, les spectres du tube en U-V que nous avons pris pour l'étude de l'émission du radical CN (voir chapitre VI) ont fait apparaître une série de raies atomiques dans les régions 2900 - 3100 Å et 3400 - 3600 Å que nous avons identifié avec des raies d'émission du nickel. Tout conduisait à penser que l'oxyde de carbone contenait un composé du nickel ; nous avons alors fait passer l'oxyde de carbone dans un tube en quartz placé entre les deux pièges et chauffé à l'extérieur par une flamme, et avons observé qu'un dépôt métallique se formait lentement dans le tube en quartz. Le dépôt dissout immédiatement dans leur mélange acide donnait lui aussi une réaction positive avec la diméthylglyoxime, et nous avons identifié de façon certaine le nickel comme impureté de CO, impureté se formant facilement sous pression dans la bouteille ou dans le manomètre de sortie, sous forme de nickel tétracarbonyle $Ni(CO)_4$. Cette espèce décomposée par l'azote activé dans le tube, formait dans le tube laser un dépôt métallique, très désactivant pour la vibration, et cela expliquait pourquoi le laser cessait de fonctionner au bout d'un certain temps quand le CO n'était pas purifié. Des auteurs ont pensé que CO était décomposé par l'azote activé, et que le dépôt noir observé était du carbone. Mais si l'on remarque que, d'une part une fois le nickel tétracarbonyle décomposé par la chaleur, le laser fonctionne plusieurs mois sans aucune diminution de puissance, et qu'aucun dépôt noir n'apparaît alors dans le tube, d'autre part que ce dépôt est immédiatement soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui est le cas d'un métal et ne peut être celui du carbone, on peut en conclure que CO n'est pas décomposé en carbone + oxygène par l'azote activé.

Jennings et Linnett [5] observent des raies du fer, qu'ils attribuent à la décomposition par azote activé de $Fe(CO)_5$. Brennen et Kistiakowsky [6] ont étudié la décomposition des métaux-carbonyles par l'azote activé : ils notent que les métaux sont formés avec émission intense de spectres atomiques. Ils attribuent cette décomposition à une dégradation en cascade sous l'influence des atomes d'azote :

$$Me(CO)_n + N \rightarrow Me(CO)_{n-1} + N\,CO$$

suivie d'une excitation du métal par collision avec des molécules N_2 $(A^3\Sigma_u^+)$.

Notons que les expérimentateurs qui étudient la relaxation de CO se sont attaqués au problème de la purification de ce gaz. Von Rosenberg et coll [7] remarquent eux aussi la présence de $Ni(CO)_4$, Just et Roth [8] citent les métaux-carbonyle comme impuretés et ils les éliminent en faisant passer CO dans un piège d'azote liquide. Mais nous avons remarqué que cette méthode était insuffisante car le tube chauffé où nous décomposons le $Ni(CO)_4$ est placé dans notre montage après le 1er piège à CO, et le dépôt métallique qui s'y forme montre que l'impureté n'est pas entièrement retenue dans le 1er piège.

5. Rôle de l'oxygène :

Nous n'avons pas pu obtenir d'effet laser sans qu'une trace d'oxygène ne soit introduite dans le tube. En prenant des spectres électroniques (voir chapitre VI) nous avons observé, comme celà avait été déjà fait par un certain nombre d'auteurs, une diminution du 1er négatif de l'azote quand

0,5 % d'oxygène était ajouté à l'azote, ainsi qu'une diminution de l'émission du radical CN (nous interpréterons cette dernière observation dans le dernier chapitre).

Il semble établi que des traces d'oxygène soient nécessaires à la production de la L.R.A. et deux principales causes sont attribuées à cet effet (Rayleigh [9] Young et coll [10]) : d'une part l'oxygène formerait une couche sur les parois du tube qui empêcherait la recombinaison des atomes d'azote, précurseurs de la L.R.A., d'autre part O_2 aurait un effet favorable dans la décharge sur la dissociation des molécules d'azote en atomes N. Nous avons constaté que l'effet favorable de l'oxygène était plus sensible quand ce gaz était introduit avec l'azote dans la décharge, que quand il était introduit après celle-ci avec l'oxyde de carbone. Par ailleurs, étant donnée l'importance que possède la nature des parois dans le fonctionnement du laser, il nous semble bien que l'oxygène ait un

rôle protecteur contre la désactivation des molécules vibrationnellement excitées par les parois, en dehors du rôle que nous étudierons plus loin d'empêcher la formation du radical CN.

Nous reparlerons du rôle de l'oxygène dans le chapitre IV et dans le chapitre VI mais nous pouvons noter déjà qu'un excès de ce gaz empêche toute émission laser de se produire, et celà est du au fait que O_2 devient alors désactivant dans le milieu gazeux pour les molécules $N_2^{\ddagger}$. Nous avons de même observé un effet défavorable de l'hélium, qui s'explique par les mêmes raisons. Les hydrocarbures aromatiques ont la propriété d'augmenter la luminescence de Lewis Rayleigh quand ils sont ajoutés en très faible quantité (Kunkel [11], Kunkel et Gardner [12]). Nous avons introduit des traces de benzène mais avons observé une extinction de l'émission I.R. de CO, celà s'expliquant comme pour l'excès d'oxygène ou d'hélium par l'effet désactivant des molécules de C_6H_6 sur la vibration.

Nous avons retrouvé ce rôle protecteur avec d'autres espèces :

6. Addition de composés soufrés :

Nous avons ajouté au mélange CO-N_2 successivement trois composés soufrés [13] : le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré et l'hexafluorure de soufre. Dans chaque cas un effet favorable s'est manifesté sur la puissance de sortie du laser, et de plus nous avons pu ainsi nous abstraire des contraintes exercées par la nature des parois : nous avons pu faire fonctionner le laser en employant un tube en verre pyrex de diamètre intérieur de 24 mm, un tube en quartz, et un tube en téflon, avec des puissances de sortie comparables. Le cas le plus favorable est celui où de la vapeur de CS_2 est envoyée à travers la décharge, sous une pression d'environ 0,015 torr : le tube se recouvre d'une couche bleu-brun. La réaction de CS_2 avec l'azote activé a été étudiée. Il se formerait un polymère bleu $(NS)_n$, et un autre composé (CS) explosif ; selon Strutt [I,2], et Bett et Winkler [14], le polymère brun pourrait être N_4S_4 et peut-être N_2S_5.

L'effet favorable de SF_6 et de H_2S sur la luminescence de Lewis Rayleigh est attribuée à deux effets : les parois deviendraient moins désactivantes pour la recombinaison des atomes d'azote (Herron [15] Young et coll [10]) et ces composés favoriseraient la formation d'atomes d'azote dans la décharge (Young et coll [10]). Joeckle et Peyron [I,32] observent que des traces de SF_6 augmentent l'intensité de l'émission I.R. de CO excité par l'azote activé, et favorisent la population des niveaux élevés. Nous avons étudié le spectre d'émission du laser fonctionnant avec CS_2 et sans CS_2, et n'avons pas noté de différences. Cependant nous pensons que les composés soufrés agissent par un effet de paroi comme nous l'a montré la possibilité d'utiliser un tube en verre pyrex, mais que cet effet de paroi, semblable à celui de l'oxygène est une action protectrice contre la désexcitation des molécules vibrationnellement excitées.

Il nous faut remarquer que l'oxygène n'est plus nécessaire au fonctionnement du laser quand on introduit du sulfure de carbone avec l'azote ; celà semble exclure un mécanisme semblable à celui indiqué dans les lasers chimiques à O_2-CS_2 . Par ailleurs, la présence de CS_2 rend aussi inutile la purification de CO du Ni $(CO)_4$ qu'il contient ; celà est du très problablement à ce que le nickel décomposé dans la décharge est mélé au polymère qui recouvre les parois du tube, et ne peut donc agir comme désactivant pour la vibration.

III. SPECTRES OBTENUS :

Les spectres d'émission laser de CO ont été obtenus dans les deux conditions expérimentales citées au début :

1. Montage "1" (conditions II.2.a) :

Le tableau I montre l'identification des 60 raies obtenues dans ces conditions [16]. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe sous vide de type Czerny-Turner, monté au laboratoire sous la direction de Legay d'après les calculs de Shafer, Megill et Dropplemann [17]. Il est équipé d'un prémonochromateur sous atmosphère d'azote, de deux fentes courbes,

TABLEAU I

v' v	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24
6 - 5											×
7 - 6								×	×	×	
8 - 7						×	×	×	×	×	×
9 - 8		×	×		×	×	×	×	×	×	×
10 - 9		×	×	×	×	×		×	×	×	×
11 - 10			×	×	×	×	×	×			
12 - 11	×	×		×	×	×					
13 - 12		×		×	×	×	×				
14 - 13		×		×	×			×	×		
15 - 14	×	×	×		×	×					
16 - 15				×							
17 - 16						×					
18 - 17					×		×				
19 - 18						×					
20 - 19						×					

de deux miroirs concaves à focales dissymétriques (F = 125 cm et f = 87 cm) et d'un réseau Bausch et Lomb de 73,25 traits/mm, angle de Blaze 63°26', de 20 cm de large et de 10 cm de haut ; toutes les fenêtres sont en fluorine. Un disque modulateur à pales placé devant la fente d'entrée module le signal lumineux qui est recueilli par un détecteur au Pb-Se refroidi à 77 °K par détente d'azote sec à 100 Kg/cm^2 . Le signal électrique amplifié par un préamplificateur (P.A.R. - CR4) est envoyé dans un amplificateur à détection synchrone (P.A.R. - JB4) puis repris par un enregistreur M E C I . Le signal de référence est donné par une bobine à noyau aimanté placée derrière les pales du disque modulateur.

L'étalonnage des raies effectué par Legay et Legay-Sommaire, a été fait par rapport au spectre de HCl_{35} (d'après les fréquences publiées par Rao et coll [18]) en utilisant une méthode de moindres carrés (programme LSCF WOP de la Coop Control Data) : cette méthode a permis en conservant les constantes rotationnelles données par Rank et coll [19] de déterminer les constantes vibrationnelles suivantes :

$$\omega_e = 2.169,821_4 \quad cm^{-1}$$

$$\omega_e x_e = -13,2925_4 \quad cm^{-1}$$

$$\omega_e y_e = 0,01108_1 \quad cm^{-1}$$

$$\omega_e z_e = 4,646 \times 10^{-5} \quad cm^{-1}$$

Ces valeurs donnent les fréquences des raies laser à 0,02 cm^{-1} près, un poids 8 ayant été donné aux fréquences mesurées par Rank et coll. qui sont plus précises (v' = 1 à 6).

Un élément dispersif a été introduit dans la cavité suivant un montage qui sera décrit dans le chapitre IV : certaines raies n'apparaissant pas alors, issues probablement de cascades, ou ayant un coefficient d'amplification trop faible. (voir figure 3)

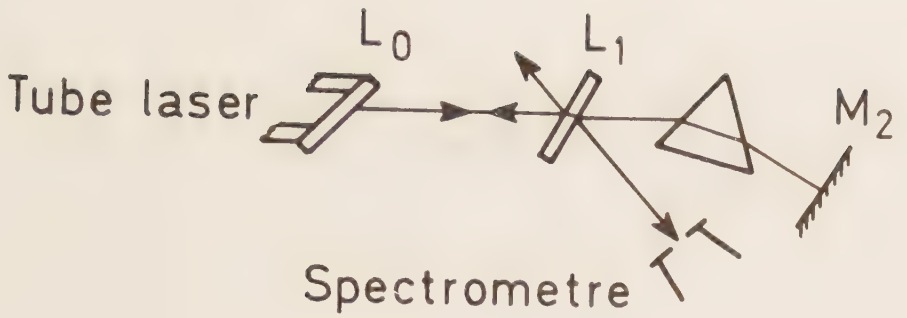


Figure - 3 -

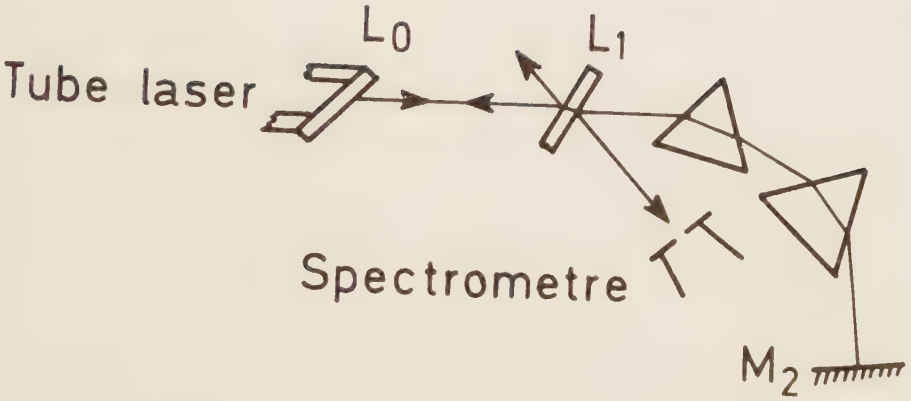


Figure - 4 -

2. Montage "2" (Conditions II.2.b) :

Le montage est le même que précédemment, sauf que les deux tubes en téflon ont été remplacés par deux tubes en quartz de même diamètre dans lesquels ont été glissés deux tubes en téflon de type "soudé", d'épaisseur 1 mm environ, de diamètre 17 mm et de même longueur: celà nous a permis de nettoyer les tubes intérieurs en téflon sans avoir à démonter l'ensemble du dispositif, car nous n'avions ainsi qu'à les retirer sans modifier la position des supports en quartz. Deux embouts en téflon épais glissés dans les têtes en laiton assuraient la continuité jusqu'aux arrivées de gaz, qui n'étaient jamais en contact avec le laiton que nous savions "désexcitant" pour les molécules vibrationnellement excitées. Deux prismes ont été introduits dans la cavité (fig. 4) (cf. Chap.IV)

Le tableau II montre l'identification des raies obtenues. Il y en a beaucoup plus que dans les conditions expérimentales précédentes (une centaine environ). Les transitions qui semblent "manquer" coïncident avec des raies d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique. Il est difficile d'obtenir l'ensemble de ces transitions avec des conditions de pressions partielles identiques. Pour les bas niveaux de vibration les raies ont un maximum d'intensité pour des pressions de N_2 et de CO plus faibles que pour les hauts niveaux. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe "Spex" à montage Czerny-Turner, équipé d'un réseau Bausch et Lomb de 152 traits par mm, Blaze à 5 μ , à fentes droites et d'ouverture f/6. Le faisceau lumineux est focalisé sur la fente d'entrée par un jeu de miroirs concaves dorés, et à la sortie sur un détecteur au Ge-Au (C.S.F.) refroidi à l'azote liquide ; ce détecteur est polarisé par une pile de 30 volts, avec une résistance de charge variant suivant les cas entre 150 KΩ (valeur égale à sa résistance interne et donnant la plus grande sensibilité) et 50 Ω (valeur donnant le temps de montée le plus rapide $\sim$ 50 nsec). La chaîne d'amplification est la même que dans le montage précédent ; le signal de référence nécessaire à l'amplificateur à détection synchrone est donné par une cellule photo-électrique placée d'un côté du disque modulateur et éclairée par une

- TABLEAU II -

v' - v"	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29
6 - 5										×	×	×			×		×			
7 - 6								×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
8 - 7							×	×	×	×	×	×	×		×	×		×		×
9 - 8					×	×	×		×	×	×	×	×		×	×			×	
10 - 9				×	×	×	×	×		×		×	×		×	×	×			
11 - 10				×			×	×	×	×	×		×			×				
12 - 11	×	×		×	×	×			×	×	×				×		×			
13 - 12			×	×				×	×		×									
14 - 13		×		×	×	×		×	×			×	×							
15 - 14			×		×	×	×		×	×	×			×						
16 - 15			×	×				×	×			×								
17 - 16					×					×										
18 - 17				×				×	×		×									
19 - 18					×	×			×	×										

petite ampoule placée de l'autre côté. L'enregistreur est un SEFRAM du type graphispot . L'étalonnage des raies a été fait en utilisant les bandes d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique enregistrées à l'aide d'un filament de Nernst.

Nous avons eu certaines difficultés dans l'étalonnage, car les enregistrements n'étaient pas exactement reproductibles, probablement à cause d'irrégularités de la vis d'entraînement du réseau. Aussi les raies n'ont-elles pu être pointées qu'à 0,1 cm^{-1} près. Cependant l'étalonnage précédent était suffisamment précis pour nous permettre de repérer avec certitude les raies citées dans le tableau II. Dans quelques cas, les mesures de gains (voir chapitre IV) nous ont permis de lever certaines ambiguïtés. Mais quelques transitions provenant de niveaux vibrationnels supérieurs à v = 20 n'ont pu être identifiées.

IV. DECLENCHEMENT DU LASER :

Nous avons dans les deux conditions expérimentales précédentes obtenu le "déclenchement" du laser, en remplaçant le miroir fixe extérieur de la cavité optique par un miroir tournant : ce dernier est constitué par l'une des quatres faces d'un cube en acier inoxydable fixé sur l'axe d'un petit moteur, la face réfléchissante étant métallisée à l'or. Le moteur fonctionnant en principe sur une fréquence de 400 Hz, nous l'avons alimenté par un générateur basse fréquence amplifié ; en faisant varier la fréquence du générateur entre 100 et 4000 Hz et en jouant sur la tension d'alimentation, nous avons pu faire varier la vitesse de rotation du moteur de quelques tours/seconde à 200 tours/seconde.

Nous n'avons pas pu obtenir de grandes puissances de sortie avec un débit de pompage de 400 litres/minute car l'intensité du laser s'effondrait très rapidement dès que la vitesse de rotation du miroir atteignait 30 tours/seconde environ, pour s'annuler complètement vers 50 tours/seconde .

Avec un débit de pompage de 1600 l/minute et en introduisant un élément dispersif formé de deux prismes dans la cavité (voir chapitre IV) nous avons pu obtenir sur les raies les plus intenses des pulses de largeur ∿ 400 nsec à mi-hauteur pour une vitesse de rotation de ∿ 100 tours/seconde. Mais de même que dans le cas précédent l'intensité du laser dans le cas général s'effondrait très vite dès que le moteur tournait à plus de 30 tours/seconde, et nous avons utilisé dans nos expériences des pulses de largeur de l'ordre de la microseconde.

BIBLIOGRAPHIE

1 - FEHSENFELD F.C., EVENSON K.M. et BROIDA H.P.
Rev. Sci. Intr. 36, 294 (1965)

2 - WENTINK T. Jr., SULLIVAN J.O. et WRAY K.L.
J. Chem. Phys. 29, 231 (1958)

3 - YOUNG R.A. J. Chem. Phys. 34, 1292 (1961)

4 - EVENSON K.M. et BURCH D.S. J. Chem. Phys. 45, 2450 (1966)

5 - JENNINGS K.R. et LINNETT J.W. Trans. Far. Soc. 56, 1737 (1960)

6 - BRENNEN W.R. et KISTIAKOWSKY G.B. J. Chem. Phys. 44, 2695 (1966)

7 - VON ROSENBERG C.W. Jr., TAYLOR R.L. et TEARE J.D.
J. Chem. Phys. 54, 1974 (1971)

8 - JUST T. et ROTH P. J. Chem. Phys. 55, 2395 (1971)

9 - Lord RAYLEIGH Proc. Roy. Soc. A180, 123 (1942)

10 - YOUNG R.A., SHARPLESS R.L. et STRINGHAM R.
J. Chem. Phys. 40, 117 (1964)

11 - KUNKEL W.B. Bull. Am. Phys. Soc. [2] 2, 87 (1957)

12 - KUNKEL W.B. et GARDNER A.L. J. Chem. Phys. 37, 1785 (1962)

13 - TAIEB G. et LEGAY F. Compt. Rend. 269, 371 (1969)

14 - BETT J.A.S. et WINKLER C.A. J. Phys. Chem. 68, 2501 (1964)

15 - HERRON J.T. J. Res. Nat. Bur. Std. A69, 287 (1965)

16 - LEGAY F., LEGAY-SOMMAIRE N. et TAIEB G.
Compt. Rend. 266, 855 (1968)

17 - SHAFER A.B., MEGILL L.R. et DROPPLEMAN L.A.
J. O. S. A. 54, 879 (1964)

18 - RAO K.N., HUMPHREYS C.J. et RANK D.H.
Wavelength Standards in the Infrared, Academic Press (1966)

19 - RANK D.H., SAINT-PIERRE A.G. et WIGGINS T.A.
J. Mol. Spectr. 18, 418 (1965)

C H A P I T R E III

THEORIE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE

I. INTRODUCTION :

L'exposé qui suit résume les résultats d'un certain nombre de travaux que nous commençons par citer. Nous nous limitons à quelques articles fondamentaux, sans chercher à faire une bibliographie complète sur les transferts d'énergie vibrationnelle et sur la relaxation.

Nous citerons :

- Landau et Teller [1],
- Schwartz, Slawsky et Herzfeld [2],
- Herzfeld et Litovitz [3],
- Shuler et coll. [4],
- Rapp et coll. [5]

Ces auteurs ont calculé les probabilités de transfert V-V et V-T, et étudié la relaxation vibrationnelle d'un ensemble d'oscillateurs.

Un deuxième groupe s'intéresse à partir de 1968 à la relaxation vibrationnelle avec de nouvelles hypothèses introduisant l'anharmonicité des molécules, et leurs conclusions nous permettrons d'interpréter nos résultats expérimentaux. Nous citerons :

- Treanor, Rich et Rehm [6],
- Fisher et Kummler [7],
- Bray [8],
- Hsu et Maillie [9],
- Caledonia et coll. [10].

Un troisième groupe étudie l'influence des forces à long rayon d'action sur la probabilité de transfert d'énergie vibrationnelle. Nous citerons :

- Mahan [11],
- Sharma [12],
- Sharma et Brau [13],
- Yardley [14],
- Jeffers et Kelley [15]

1. Relaxation - température :

Nous allons commencer par définir rapidement le concept de la relaxation puis celui de température.

Si un système est déplacé de sa position d'équilibre, on peut écrire, avec Landau et Teller l'équation de relaxation :

$$(1) \qquad -\frac{dE}{dt} = k\,(E - E_{éq}) = \frac{1}{\tau}\,(E - E_{éq})$$

le système revient d'autant plus vite à sa position d'équilibre définie par l'énergie $E_{éq}$ qu'il s'en est plus écarté. L'inverse de la constante de proportionnalité k, $\frac{1}{\tau}$ s'appelle le temps de relaxation. La résolution de l'équation (1) montre que E tend vers $E_{éq}$ suivant une loi exponentielle de la forme $\exp(-\frac{t}{\tau})$.

Un gaz à l'équilibre est décrit par une équation d'état, où est introduite sa température T qui correspond à l'énergie cinétique de translation des molécules.

Si le gaz est soumis à une brusque perturbation par un apport d'énergie extérieure, un déséquilibre provisoire est créé, et le gaz met un certain temps à trouver un nouvel équilibre correspondant à sa nouvelle énergie interne. Si cette perturbation est une onde de choc, c'est d'abord l'énergie cinétique des molécules qui augmente brutalement, puis cette énergie se partage par les collisions intermoléculaires avec

l'énergie rotationnelle et l'énergie vibrationnelle. Ce partage prend un certain temps, ce qu'on observe par exemple dans le phénomène de dispersion des ultra-sons. Si la perturbation consiste en l'absorption d'un flash lumineux ou en une réaction chimique rapide, le gaz peut avoir brusquement un excèdent d'énergie vibrationnelle, qui se répartit à son tour en énergie rotationnelle et énergie cinétique de translation.

Si le gaz est formé de particules identiques, pouvant avoir des niveaux d'énergie E_1, E_2 ... E_n dans l'ordre croissant, la population de chaque niveau est donnée, à l'équilibre thermique, par la répartition de Boltzmann :

$$N_n = N_o \exp\left(-\frac{E_n - E_o}{kT}\right)$$

k est la constante de Boltzmann, et on peut dire que T est ainsi définie.

Nous définissons donc une température vibrationnelle, comme le coefficient T_v apparaissant dans l'expression donnant la répartition des molécules dans leurs différents états vibrationnels à l'équilibre de Boltzmann :

$$N_v = N_o \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right)$$

avec $N_v = \sum_{j=0}^{+\infty} N_{vJ}$

E_v représente l'énergie vibrationnelle du niveau v par rapport au niveau 0.

De même T_R est définie par

$$N_{vJ} = (2J + 1)\, N_{vo} \exp\left(-\frac{E_J}{kT_R}\right)$$

le coefficient (2J + 1) provenant de la dégénérescence du $J^{ième}$ niveau de rotation.

2. Différents cas de transfert d'énergie vibrationnelle :

Nous allons considérer le cas de molécules diatomiques, excitées vibrationnellement.

Une molécule vibrationnellement excitée peut perdre son énergie par deux processus : ou bien en émettant un quantum de lumière, ou bien par chocs avec d'autres molécules.

La durée de vie radiative est égale à l'inverse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{s \to i}}$$

s niveau supérieur
i niveau inférieur

$$\text{et } A_{s\to i} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{g_i}{g_s} \nu^3_{s\to i} |R_{s\to i}|^2$$

où g_s et g_i représentent les degrés de dégénérescence des niveaux s et i, $\nu_{s\to i}$ la fréquence de transition en cm^{-1} et $|R_{s\to i}|^2$ le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire de transition :

$$R_{s\to i} = \int \psi_s M_{s\to i} \psi_i \, dz$$

τ_{rad} est donc une donnée caractéristique de la molécule et de la transition considérée, et est indépendant de la température et de la pression. Millikan [16] a mesuré la décroissance avec le temps de la fluorescence de CO (transition v = 1 → v = 0) dilué dans l'argon (pour éviter l'auto-absorption) et ils trouvent en extrapolant leurs résultats une valeur ∿ 33 ms, en bon accord avec la valeur calculée à partir des mesures d'absorption.

Il remarque expérimentalement que le processus de désexcitation par collision est beaucoup plus rapide que le processus de désexcitation radiative, et que la moindre impureté abaisse considérablement la durée de vie mesurée, ce qui en est la conséquence. Il remarque d'autre

part que dans CO pur, la désexcitation par collisions quand le partenaire n'est autre qu'une molécule de CO, est très lente, ce qui avait été noté dans les expériences d'ondes de choc. La durée de vie radiative étant connue, il s'agit donc d'étudier les processus de désexcitation par collision des molécules diatomiques vibrationnellement excitées. On peut distinguer 3 cas :

$$\text{(a)} \qquad B\text{-}C^{\ddagger} + M \rightarrow B\text{-}C + M + \Delta E_{cin}$$

la molécule excitée $B\text{-}C^{\ddagger}$ rencontre une particule, et l'énergie vibrationnelle qu'elle perd dans la collision est transformée en énergie cinétique. La "température de vibration" diminue car les niveaux de vibration de B-C sont dépeuplés et la température de translation augmente. C'est le processus V → T .

$$\text{(b)} \qquad B\text{-}C^{\ddagger} + M\text{-}M' \rightarrow B\text{-}C + (M\text{-}M')^{\ddagger} + \Delta E_{cin}$$

l'énergie vibrationnelle de $B\text{-}C^{\ddagger}$ est transférée à la molécule M-M' (qui peut être di- ou polyatomique) qui est alors excitée vibrationnellement, la différence d'énergie se retrouvant sous forme d'énergie cinétique de translation. C'est le processus V → V.

$$\text{(c)} \qquad B\text{-}C^{\ddagger} + M \rightarrow B\text{-}C + M^{*} + \Delta E$$

la molécule ou l'atome M devient excité électroniquement par transfert de l'énergie vibrationnelle de $B\text{-}C^{\ddagger}$, c'est le processus V-E. Ce cas sera considéré dans le chapitre VI.

On peut distinguer deux étapes dans l'étude des transferts V-V et V-T. Une étape où l'on étudie les conditions dans lesquelles se réalise le transfert à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire où l'on cherche les paramètres dont dépend la probabilité de désexcitation par collisions d'une molécule vibrationnellement excitée. Une autre étape où l'on étudie le retour à l'équilibre d'une assemblée de molécules qui sont portées brusquement dans des niveaux de vibration élevés par une excitation extérieure : c'est l'étude de la relaxation vibrationnelle.

II. CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSFERT :

Les principaux théoriciens qui ont étudié la probabilité de désexcitation vibrationnelle d'une molécule sont, après Landau et Teller, Schwartz, Slawsky et Herzfeld (S.S.H.), Herzfeld et Litovitz, Rapp et coll.

Le modèle proposé est toujours le suivant :

Un atome M rencontre une molécule B-C suivant son axe (cas a).

Une molécule M-M' rencontre une molécule B-C et les deux molécules sont colinéaires (cas b).

On ne tient pas compte de la rotation des molécules.

Le problème est ensuite généralisé à trois dimensions, et en faisant intervenir un facteur géométrique pour le cas où les molécules ne sont pas colinéaires, mais les résultats fondamentaux ne sont pas changés.

Hypothèses de Landau et Teller [1] :

Landau et Teller ont introduit des hypothèses qui ont été reprises par tous les auteurs cités, et qui sont les suivantes :

- Principe d'adiabaticité :

Quand un atome M approche de l'atome B d'une molécule B-C supposée au repos, deux cas sont possibles :

ou bien l'atome M est beaucoup plus léger que l'atome B, et il n'agit sur B que quand il en est très proche : alors il repousse B vers C, par l'action de force répulsive, et quand B repoussé à son tour par C repasse par sa position d'équilibre, M s'est déjà éloigné dans le sens contraire. L'énergie de vibration qu'a acquise la molécule B-C ne peut être rendue à M sous forme d'énergie cinétique et il y a un transfert T → V c'est le cas non-adiabatique.

ou bien l'atome M repousse B vers C à partir d'une distance assez grande, et quand B revient à sa position d'équilibre M est encore assez proche pour reprendre l'énergie qu'il avait transférée. Il n'y a pas transfert, c'est le cas adiabatique.

Landau et Teller concluent que seules les forces répulsives intermoléculaires à court rayon d'action interviennent dans le transfert, et que la probabilité de transfert diminue quand le rapport de la période de vibration au temps d'interaction augmente.

Le principe d'adiabaticité peut s'exprimer d'une autre façon : Un atome M s'approchant d'une molécule B-C introduit une perturbation pendant un temps de collision τ_c, et $\tau_c = \frac{\ell'}{W}$, ℓ' représente la distance où les forces d'interaction agissent, W la vitesse relative des deux particules. Pour que la perturbation soit efficace, il faut qu'elle "élargisse" le niveau excité de B-C d'une quantité de l'ordre de ε, ε représentant l'énergie du niveau excité de B-C. Le principe d'incertitude donne cet élargissement :

donc $\varepsilon \sim \frac{h}{\tau_c}$ ou $\varepsilon \sim \frac{hW}{\ell'}$

comme $\varepsilon = h\nu$ on aura $2\pi\nu \sim \frac{W}{\ell'}$

on retrouve que l'efficacité de la collision pour désexciter B-C est fonction de $\frac{\nu\ell'}{W}$.

Aux conditions normales, $W \sim 3.10^4$ cm/sec , ℓ' est de l'ordre de l'Angström 10^{-8} cm, on trouve $\varepsilon \sim 20$ cm^{-1}. C'est l'ordre de grandeur des quanta d'énergie rotationnelle des molécules. Ceci explique la rapidité de l'équilibre entre la rotation et la translation, les collisions étant très efficaces dans cette gamme d'énergie. Millikan [16] par exemple constate que les températures de rotation et de translation sont pratiquement en équilibre.

Les niveaux de vibration ont une énergie de deux ordres de grandeurs supérieure, et mettent un certain temps à s'équilibrer car toutes les collisions ne sont pas efficaces. Mais à cause de l'anharmonicité, les niveaux supérieurs sont plus ressérés, et se désexcitent plus vite.

- Hypothèse de l'oscillateur harmonique :

Landau et Teller considèrent les molécules comme des oscillateurs harmoniques : tous les niveaux vibrationnels sont équidistants en énergie, et l'énergie du $v^{ième}$ niveau de vibration est égale à v fois celle du 1er (si l'on ne tient pas compte du demi quantum de vibration supplémentaire).

- Hypothèse de linéarité du potentiel d'interaction :

La perturbation qu'induit la transition par collision est linéaire par rapport à la coordonnée normale de l'oscillateur (la distance internucléaire), et elle est suffisamment faible pour pouvoir être traitée par un calcul de perturbation au premier ordre.

Ces deux hypothèses impliquent que, si i et j représentent deux états vibrationnels et p_{ij} la probabilité de transition $i \to j$ en notant p les probabilités microscopiques (non moyennées sur les vitesses).

$$p_{i,j} = p_{j,i}$$

$$p_{i,j} \neq 0 \text{ seulement si } i = j \pm 1$$

$$p_{i,i-1} = i p_{1,0}$$

(on retrouve la règle de sélection régissant les transitions radiatives dipolaires).

Enfin si dans la réaction d'échange :

$$B\text{-}C_{v=i} + M\text{-}M'_{v=j} \rightarrow B\text{-}C_{v=i+1} + M\text{-}M'_{v=j-1}$$

$p^{j,j-1}_{i,i+1}$ représente la probabilité pour que la molécule B-C passe de

v = i à v = i + 1 et que la molécule M-M' passe de v = j à v = j - 1, alors

$p_{i,i+1}^{j,j-1} = (i+1)\ j\ p_{0,1}^{1,0}$ et avec les mêmes notations :

$p_{i,i-1}^{j,j+1} = i\ (j+1)\ p_{1,0}^{0,1}$

A. TRANSFERT V-T : (cas a)

Nous allons donner le principe du calcul classique de Landau et Teller repris par Herzfeld et Litovitz [3], le principe de calcul de Rapp et coll., puis le calcul semi-classique.

Landau et Teller :

Landau et Teller font l'hypothèse fondamentale que la probabilité de désexcitation varie de façon exponentielle avec le rapport de la fréquence de vibration au temps d'interaction.

Si ν est la fréquence de vibration et W la vitesse relative de A et B-C, ce rapport s'écrit $\nu \cdot \frac{\ell'}{W}$ où ℓ' désigne la longueur caractéristique, distance à laquelle la force de répulsion de A agit sur B.

Si k_{10} désigne la constante de vitesse de la réaction de désactivation, k_{01} la vitesse de la réaction d'activation, τ_c le temps entre deux collisions, Z le nombre de collisions nécessaires pour la perte d'un quantum de vibration, et τ_{V-T} le temps de relaxation V-T, on a :

$$\tau_{V-T} = \frac{1}{k_{10} - k_{01}}$$

et $$k_{10}\ \tau_c = \frac{1}{1 - \frac{k_{01}}{k_{10}}} \quad \frac{\tau_c}{\tau_{V-T}}$$

or, d'après le principe du bilan détaillé, on a :

$$k_{01} = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

E_1 énergie de la transition $1 \to 0$, $(\exp(-E_1/kT) < 10^{-3}$ pour $T < 440°$ pour CO). On peut donc négliger k_{01} devant k_{10} et écrire

$k_{10} \cdot \tau_c = \frac{1}{Z}$ = probabilité de désexcitation V-T

Landau et Teller écrivent donc :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_o} \exp\left(-\frac{2\pi\nu\ell'}{W}\right)$$

En faisant intervenir la distribution de Maxwell des vitesses des molécules frappant l'unité de surface en une seconde :

$$dN = N_o . W . dW . \frac{\tilde{m}}{kT} \exp\left(-\frac{\tilde{m} W^2}{2kT}\right)$$

$\tilde{m}$ est la masse réduite.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_o} \frac{\tilde{m}}{kT} \int_{+\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2\pi\nu\ell'}{W} - \frac{mW^2}{2kT}\right) W . dW$$

On suppose alors que, comme d'une part plus la vitesse augmente, moins il y a de molécules qui ont cette vitesse, et que d'autre part comme plus la vitesse augmente, plus la probabilité de transfert augmente, ces deux effets se compensent et ainsi seules les molécules ayant une vitesse assez grande W_m doivent exister car la fonction à intégrer a un maximum prononcé en W_m. Ce maximum se calcule en annulant l'exposant de l'exponentielle.

$$W_m = \left(\frac{2\pi\nu\ell' kT}{\tilde{m}}\right)^{1/3}$$

Le maximum étant prononcé on développe l'exposant autour de W_m, et W est remplacé dans l'intégrale par W_m :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_o} \frac{\tilde{m}}{kT} W_m \exp\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\tilde{m}(2\pi\nu\ell')^2}{kT}\right)^{1/3}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{3}{2}\frac{\tilde{m}}{kT}(W-W_m)^2\right] dW$$

on obtient :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z'_o} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{1/6} \exp\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right)^{1/3}\right] \quad \text{avec} \quad \varepsilon' = \tilde{m}(2\pi\nu\ell')^2$$

Il faut noter que ce calcul élémentaire s'applique à l'échange $V \rightarrow T$ puisque l'énergie de l'oscillateur est considérée comme étant cédée en une fois à la translation.

Potentiel d'interaction :

Le temps τ_c de collision correspond physiquement à l'intervalle de temps pendant lequel l'énergie cinétique relative de M et de B-C agit comme perturbation ; ce temps est donc lié au potentiel intermoléculaire. Nous avons choisi dans un premier traitement un potentiel intermoléculaire répulsif de la forme :

$V = V_o \exp(-\alpha r)$, forme du potentiel de Morse qui est le plus facile à utiliser mathématiquement. Cependant la forme la plus générale de la fonction V doit faire intervenir les forces attractives qui agissent à longue distance, dans le cas où les vitesses relatives sont faibles, donc aux basses températures, et la forme classique utilisée est le potentiel de Lennard-Jones.

$$V(r) = 4\,\varepsilon_a \left[\left(\frac{r_o}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_o}{r}\right)^{6} \right]$$

où le premier terme représente les forces répulsives et le second les forces attractives. Les coefficients ε_a et r_o ont été déterminés expérimentalement, et la méthode utilisée, en particulier par S.S.H. [2], consiste à utiliser un potentiel de la forme :

$V = V_o \exp(-\alpha r) - \varepsilon_a$ et à ajuster les coefficients α et ε_a pour certaines conditions avec la formule de Lennard-Jones.

Rapp et coll.[5] :

Nous donnons ici le modèle qu'utilisent Rapp et coll. et les résultats obtenus :

Le potentiel d'interaction V est supposé être une fonction exponentielle de la distance entre l'atome M et le centre de gravité de la molécule B-C ; d'autre part il dépend aussi de la coordonnée de vibration Y de B-C. Le terme exponentiel est développé au premier ordre (ce qui

revient à l'hypothèse de linéarité), et la force agissant sur le couple B-C, M est donnée par la dérivée du potentiel par rapport à l'amplitude de l'oscillation de B-C . Si $Y(-\infty)$ représente l'amplitude de la vibration de B-C avant le choc, et $Y(+\infty)$ cette amplitude après le choc, l'expression :

$$\left[(Y(+\infty))^2 - (Y(-\infty))^2\right] \times 2\pi^2 \tilde{m} \nu^2$$

représente l'énergie vibrationnelle ΔE_{vib} perdue ou acquise lors du choc de B-C avec A (ν^2 fréquence de vibration, $\tilde{m}$ masse réduite de BC).

Le calcul donne un résultat semblable à celui d'Herzfeld que nous donnons dans le paragraphe suivant.

Calcul semi-classique [3] :

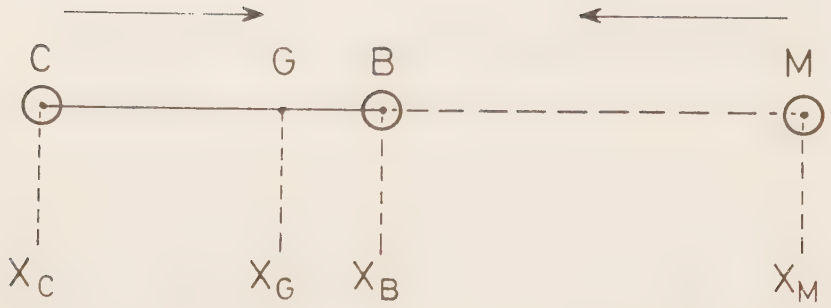
Le modèle utilisé est un peu différent : une molécule B-C est frappée par un flux d'atomes M se déplaçant parallèlement à l'axe de B-C, et B-C agit comme un élément diffusant. On considère le flux d'atomes M comme une onde plane, à laquelle est associée une longueur d'onde de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$ p quantité de mouvement

L'onde réfléchie peut se décomposer en deux ondes, l'une de même longueur d'onde que l'incidente, qui correspond aux atomes M réfléchis de façon élastique, et l'autre de longueur d'onde $\lambda_1 = \frac{h}{p_1}$ avec $p_1 = \sqrt{p_0^2 \mp 2\tilde{m}h\nu}$ (le signe moins correspond au cas où B-C est excité par A, le signe plus au cas contraire).

Si ψ_0 et ψ_1 désignent les fonctions d'onde du système avant et après interaction, et H' l'Hamiltonien d'interaction, l'élément de matrice correspondant à la diffusion inélastique des atomes M s'écrira :

$$H'_{01} = \int \psi_0^* \, H' \, \psi_1 \, dx.dX$$



$x = x_M - x_G$ G centre de gravité de BC

$$x_B - x_C = \frac{m_B + m_C}{m_C} (x_B - x_G) = X$$

$$x_M - x_B = x - \frac{m_C}{m_B + m_C} X$$

Figure -1-

L'Hamiltonien H' dépend de la distance de M à B, donc de

$x_M - x_B = x - \frac{m_C}{m_B + m_C} X$, et comme X est petit devant x, on peut développer H'

$$H'\left(x - \frac{m_C}{m_B + m_C} X\right) = H'(x) - \frac{m_C}{m_B + m_C} X \frac{dH'}{dx}$$

(hypothèse de linéarité de la perturbation)

H'(x) donne une contribution nulle à H'_{01} (parce que ψ_0^{BC} et ψ_1^{BC} sont orthogonales) et :

$$H'_{01} = -\left(\int (\psi_0^M + \psi_e^M)^* \frac{dH'}{dx} \psi_1^M \, dx \; \frac{m_C}{m_B + m_C} \int \psi_0^{BC\,*} \, X \, \psi_1^{BC} \, dX \right)$$

qui se décompose en un produit de 2 termes

$H'^{tr}_{01} = \ell \int (\psi_o^M + \psi_e^M)^* \frac{dH'}{dx} \psi_1^M \, dx$ terme dépendant de la translation

$$H'^{vib}_{01} = -\frac{1}{\ell}\,\frac{m_C}{m_B + m_C}\int \psi_0^{BC^*} \times \psi_1^{BC}\, dX$$

terme dépendant de la vibration,

la constante ℓ qui est une longueur est introduite pour que H'^{tr}_{01} ait les dimensions d'une énergie.

Si BC est un oscillateur harmonique, on reconnaît dans H'^{vib}_{01} l'élément de matrice d'une transition dipolaire induite par une radiation électromagnétique. Cela conduit au résultat très important suivant : les règles de sélection pour ces transitions seront appliquées au cas que nous étudions, en particulier l'échange d'un seul quantum a lieu dans une collision.

Pour la transition 0,1 :

$$H'^{vib}_{01} = -\frac{1}{2\pi\ell}\,\frac{m_C}{m_B + m_C}\left(\frac{h}{2\tilde{m}_{BC}\,\nu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{Z^{vib}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

en tenant compte du fait que l'atome M peut rencontrer l'atome B ou l'atome C, on obtient :

$$(2)\qquad \frac{1}{Z^{vib}} = \left[H'^{vib}_{01}\right]^2 = \pi^2\,\frac{\theta}{\theta'}\,\frac{M_M(M_B^2 + M_C^2)}{(M_M + M_B + M_C)\,M_B M_C}$$

$$(3)\qquad \text{avec}\qquad \theta = \frac{hc\nu}{k}$$

$$(4)\qquad \theta' = \frac{16\pi^4\,\tilde{m}\,\ell^2\,c^2\,\nu^2}{k}$$

Le calcul de H'^{tr}_{01} fait par Jackson et Mott en prenant pour Hamiltonien :

$$H'^{tr} = H'_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right)$$

a été refait par Herzfeld avec

$$H'^{tr} = H'_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right) - \varepsilon$$

et ce dernier trouve :

$$(5) \qquad \frac{1}{Z^{tr}_{\substack{01\\10}}} = \left(\frac{4\pi\tilde{m}}{h\sqrt{p_0 p_1}} H'^{tr}_{\substack{01\\10}}\right)^2 \frac{1}{\pi^2}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{\theta'}{\theta}\right)^2\left(\frac{\theta'}{T}\right)^{\frac{1}{6}} \times$$

$$\exp\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\theta'}{T}\right)^{\frac{1}{3}} \mp \frac{\theta}{2T} + \frac{\varepsilon}{kT}\right]$$

en prenant le signe - pour la transition $0 \to 1$ et le signe + pour la transition $1 \to 0$

La probabilité de désexcitation P_{10} est donnée par le produit $\frac{1}{Z^{vib}_{10}} \times \frac{1}{Z^{tr}_{10}}$. Herzfeld ajoute à ce produit un troisième facteur $\frac{1}{Z_0}$ géométrique, qu'il estime être de l'ordre de $\frac{1}{3}$.

Valeurs numériques données par les calculs précédents :

Nous allons donner quelques valeurs numériques calculées à partir des formules précédentes pour les deux molécules diatomiques qui nous intéressent, CO et N_2.

Rappelons que si Z_{VT} désigne le nombre de collisions nécessaires à la perte d'un quantum de vibration de la molécule BC et à sa transformation en énergie cinétique, on a pour la transition $v = 1 \to v = 0$

$$\frac{1}{Z_{VT}} = \frac{\tau_c}{\tau_{VT}} = P_{10}\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right)$$

avec $\exp(-\frac{\theta}{T})$ négligeable à 400 °K pour CO et N_2 .

τ_{VT} représente le temps de relaxation vibrationnel quand seul l'échange V-T est considéré.

$$\frac{1}{Z_{VT}} = \frac{1}{Z_0} \cdot \frac{1}{Z^{vib}} \times \frac{1}{Z^{tr}}$$

avec $\frac{1}{Z^{vib}}$ donné par la formule (2) $\frac{1}{Z^{tr}}$ par la formule (5)

et $P_{10} = \frac{1}{Z_0} \frac{1}{Z^{vib}} \frac{1}{Z^{tr}}$

Si on considère le cas de la molécule de CO

$m_B = 12$

$m_C = 16$

$\nu_{1 \rightarrow 0} = 2143\ cm^{-1}$

si on considère la réaction :

$$CO^{\dagger}_{v=1} + CO \rightarrow CO + CO + \Delta E_{cin}$$

qui correspond à l'échange V-T avec CO jouant le rôle de l'atome M, on obtient :

$\theta = 3,08\ 10^3$

$\theta' = 4,34\ 10^6$

$\ell \sim 0,2\ \mathring{A}$

$Z_{vib} \simeq 135$

$Z^{tr}_{10} \sim 7,87\ 10^6$ à $T = 350\ °K$

Pour $Z_0 = 1$

$P_{10} \simeq 0,94\ 10^{-9}$ à 350 °K

On peut voir que cette probabilité est très faible. On peut calculer $\tau_{V-T} = \frac{\tau_c}{P_{10}-P_{01}} \sim \frac{\tau_c}{P_{10}}$

τ_c, temps moyen séparant deux collisions, est donné par :

$$\tau_c = \frac{1}{4N_0\sigma^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}}$$ à la pression normale

N_0 nombre de molécules par unité de volume,

σ diamètre de collision, de l'ordre de 3,7 $\mathring{A}$ pour N_2 et CO

(Hirschfelder J.O. Molecular theory of gases and liquids,J.Wiley,N-Y)

à la pression p, on a :

$$\tau_c = \frac{22.400\ p_0 T}{N\ p T_0\ \sigma^2} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}}$$

N : nombre d'Avogadro

$\tau_c \sim 116$ ns à 350 °K, p = 1 torr

(valeur commune aux collisions CO-CO, N_2-N_2 et CO-N_2) .

pour CO pur $\tau_{V \to T} \sim 123$ s à 350 °K

pour N_2 pur on trouve $p_{10} \simeq 0{,}2\ 10^{-9}$ à 350 °K

$$\tau_{V \to T} \sim 580 \text{ s} \quad \text{à } 350 \text{ °K}$$

Ces résultats peuvent s'exprimer ainsi :

A 1 torr et à 350 °K, il y a environ $8{,}6 \times 10^6$ collisions par seconde, et seul un choc sur 2×10^{10} est efficace pour qu'une molécule d'azote dans l'état v = 1 se désexcite en transformant son énergie vibrationnelle en énergie cinétique pour les deux partenaires.

Avant de poursuivre notre exposé nous allons faire un certain nombre de remarques sur les résultats obtenus :

1 - La dépendance en température du temps de relaxation V-T est de la forme :

$$\text{Log } \tau \quad \propto \quad T^{-\frac{1}{3}}$$

c'est ce que les expérimentateurs vérifient, pour des températures élevées 1000 °K < T < 3000 °K dans les expériences d'onde de choc. La masse réduite des molécules en collision intervient dans le facteur exponentiel de $P_{1 \to 0}$, et l'expérience montre que plus la masse de la molécule désexcitante est petite, plus $P_{1 \to 0}$ est grand.

2 - Rapp et Sharp [5] ont étudié le cas où la température T est très élevée (> 5000 °K). Ils trouvent que les formules classiques donnent des valeurs de la probabilité P_{10} trop élevées et faisant un calcul plus exact, montrent qu'aux très grandes vitesses, la probabilité d'échange de plus d'un quantum dans une collision devient appréciable.

3 - Si l'on tient compte de l'anharmonicité des molécules, on a

$\frac{P_{v+1,v}}{P_{1,0}} > v+1$, comme le montrent les courbes de la figure 2.

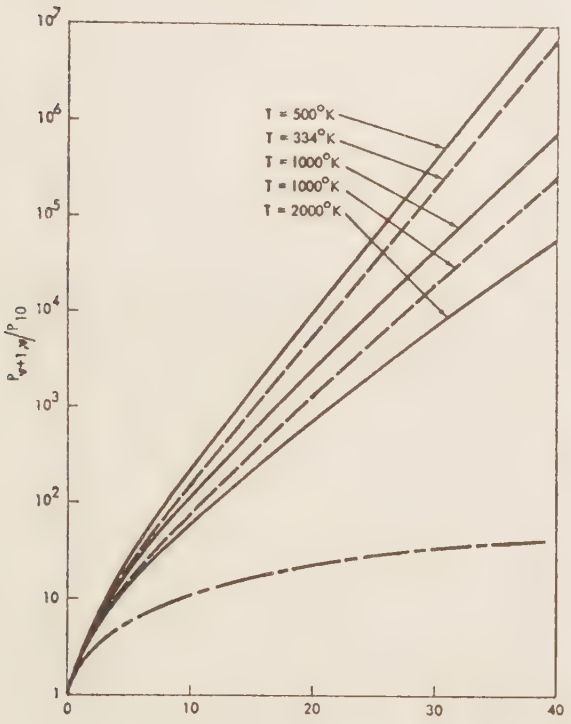


Figure - 2 -

$P_{v+1,v} / P_{10}$ en fonction de v [9]

— — — — Treanor et coll. [6]

——·——·— oscillateur harmonique

———— Hsu et Mallie [9]

D'autre part cette anharmonicité lève l'interdiction de l'échange de plusieurs quanta dans une collision.

B. TRANSFERT V-V : (cas b)

Nous résumerons ici les résultats des calculs d'Herzfeld et Litovitz [3] soit la réaction :

$$M_1 (v=1) + M_2 (v=0) \longrightarrow M_1(v=0) + M_2(v=1)$$

P_{10}^{01} représente la probabilité d'échange $\Delta v = 1$ (indices inférieurs : M_1 indices supérieurs : M_2) , $\theta_1 < \theta_2$

alors :

$$P_{10}^{01} = \frac{1}{Z_0^{a,b}} \times \frac{1}{Z_a^{vib}} \times \frac{1}{Z_b^{vib}} \times \frac{1}{Z_{1,0}^{tr\ 0,1}}$$

où Z^{vib} a été défini plus haut équation (2)

et (6) $$Z_{1,0}^{tr0,1} = \pi^2 \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \left(\frac{T}{\theta'_{1,2}}\right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta'_{1,2}}\right)^2 \exp\left[\frac{3}{2}\left(\frac{\theta'_{1,2}}{T}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\theta_1 - \theta_2}{2T} - \frac{\varepsilon}{kT}\right]$$

où θ_1 et θ_2 ont été définis équation (3) et

$$\theta'_{1,2} = \frac{16\pi^4 \tilde{m}_{1,2} \ell^2 c^2 (\nu_1 - \nu_2)^2}{k}$$

Dans le cas où les deux molécules ont des fréquences de vibration identiques, c'est à dire dans le cas résonant, on trouve :

$$Z_{rés}^{tr} = \frac{\pi^2}{4} \frac{\theta^2}{\theta'_{rés} T} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

avec $$\theta'_{rés} = \frac{16\pi^4 \tilde{m}_{1,2} \ell^2 c^2 \nu^2}{k}$$

On obtient dans le cas de la réaction :

$$CO_{v=1} + N_{2\ v=0} \rightarrow CO_{v=0} + N_{2\ v=1}$$

$P_{10}^{01} = 2{,}12 \times 10^{-4}$ à 350 °K et pour la réaction inverse :

$P_{01}^{10} = 4{,}6 \times 10^{-4}$.

Ayant dans une première étape donné les formules générales donnant les probabilités d'échange V-T et V-V, nous allons voir maintenant comment les différentes théories étudient le phénomène général du retour à l'équilibre d'une assemblée de molécules vibrationnellement excitées.

III. RELAXATION D'UNE ASSEMBLEE D'OSCILLATEURS :

- Shuler et coll [4] :

Le premier modèle utilisé est celui de l'oscillateur harmonique plongé dans un bain thermique :
On considère une espèce diatomique B_2 ou B-C diluée dans un grand excès de gaz inerte M, à l'équilibre thermique à la température T. L'espèce B_2 est excitée vibrationnellement pendant un court intervalle de temps par un flash lumineux par exemple. Dès que la source d'excitation est coupée, l'espèce B_2 doit retrouver son équilibre avec le milieu ambiant constitué par le gaz inerte M.

L'hypothèse fondamentale sur laquelle est fondée la théorie est la suivante : l'espèce B_2 est très diluée dans le gaz inerte, si bien que pratiquement seules les collisions B_2-M interviennent pour désexciter B_2. Les auteurs font même remarquer que le modèle proposé peut s'appliquer au système formé par B_2 pur, dans lequel seule une très petite fraction de molécules serait excitée, le reste jouant le rôle de bain. A condition que les processus de désactivation par collision soient du premier ordre par rapport à B_2 : les collisions B_2-M sont seules responsables de la relaxation, et les collisions B_2-B_2 sont d'importance négligeable. L'espèce B_2 est suffisamment diluée, et absorbe assez peu d'énergie, pour que le retour à l'équilibre n'affecte pas la température cinétique du système global B_2+M.

La deuxième hypothèse est celle de "l'oscillateur harmonique".

Une troisième hypothèse est faite : la désexcitation radiative est négligée.

Avec ces hypothèses, Shuler et coll. montrent que si la distribution de populations vibrationnelles dans l'instant initial est sous la forme d'une distribution de Dirac, cette distribution tend vers une distribution de Boltzmann. De même si la distribution initiale est Boltzmanienne, elle tend vers une distribution Boltzmanienne définie par la température T_0 à l'équilibre, par une suite de distributions de

même type. On a alors :

$$T(\sigma) = T + (T_0 - T) \exp(-\sigma)$$

$$(\sigma = k_{10}\ \theta\, t/T_R)$$

où $T(\sigma)$ représente la température vibrationnelle à l'instant t.

Les auteurs obtiennent aussi le résultat suivant pour la relaxation de l'énergie du système :

$$\frac{\langle E(\sigma)\rangle - \langle E(\infty)\rangle}{\langle E(0)\rangle - \langle E(\infty)\rangle} = \exp(-\sigma)$$

ce qui est l'équation de relaxation de Landau et Teller.

Ils montrent enfin que l'anharmonicité introduit une différence de l'ordre de 1 % dans l'appréciation des populations vibrationnelles relatives, et que le temps de relaxation est diminué de 10 à 15 % seulement ; mais les auteurs ne tiennent compte que des échanges V-T.

Les travaux de Shuler et coll. nous permettront de faire les remarques suivantes :

1 - Sauf dans le dernier travail, cité, qui étudié l'échange V-T, l'hypothèse de l'oscillateur harmonique est toujours considérée comme fondamentale.

2 - Les deux processus de désexcitation V-V et V-T sont considérés séparément, mais jamais ensemble pour la relaxation des molécules excitées : l'équation fondamentale d'évolution fait intervenir soit les probabilités $P_{v,v+1}$ soit les probabilités $P^{j,j-1}_{v,v+1}$ mais jamais les deux ensemble.

3 - Les désexcitations sont étudiées pour un niveau de vibration quelconque, c'est à dire qu'il n'est fait aucune distinction entre les hauts et les bas niveaux de vibration dans leur mode de désexcitation.

Or, si on examine la figure 3, qui indique la variation de $P_{V\to V}$ et $P_{V\to T}$ en fonction de v nombre quantique de vibration d'après la théorie de S.S.H. déjà citée, on constate :

- que pour les premiers niveaux de vibrations $P_{V-V} >> P_{V-T}$ sauf pour T élevée, $\sim$ 3340 °K,
- que pour les niveaux de vibration $\sim$ 25 à 30, P_{V-V} et P_{V-T} sont du même ordre de grandeur, dès que T < 750 °K.

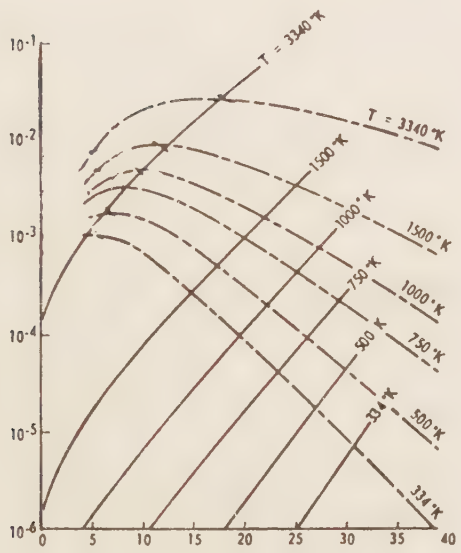
Figure - 3 -

D'après Treanor [6]

Probabilités d'échanges en fonction de v pour N_2

—·— S.S.H. échange V-V $P^{1,0}_{v,v-1}$

——— S.S.H. échange V-T $P_{v,v-1}$



Rappelons que nous avions vu sur la figure 2 que P_{V-T} augmentait considérablement avec v dès que l'on tenait compte de l'anharmonicité des molécules : cela est dû simplement au fait que les niveaux sont de moins en moins espacés en énergie, et alors l'échange avec l'énergie de translation devient de plus en plus probable. De même la probabilité d'échange V-V $P^{j,j+1}_{v,v-1}$ dépend exponentiellement de $|v-j-1|$: pour les bas niveaux v et j sont voisins et les collisions sont quasi-résonantes ; mais pour des niveaux élevés, $|v-j-1|$ peut être grand, et une molécule dans un niveau élevé a beaucoup plus de chances de rencontrer une molécule dans un bas niveau que d'en rencontrer une dans un niveau voisin : le terme $|v-j-1|$ est grand et le probabilité est très faible.

Faisant remarquer que la probabilité d'échange V-V, aux températures assez basses, était beaucoup plus grande que la probabilité P_{V-T}, Treanor, Rich et Rehm [6], puis Fisher et Kummler [7] établissent qu'un système de molécules vibrationnellement excitées s'équilibre d'abord en un temps très court par des échanges collisionnels V-V, puis relaxe lentement par le processus V-T qui était seul considéré jusqu'à présent dans le modèle du bain thermique. Bray [8] dans un travail immédiatement postérieur, fait intervenir l'influence des échanges V-T dans les hauts niveaux de vibration, et réalise en quelques sorte une synthèse des considérations précédentes.

Enfin Brau, Caledonia et Center [10a], puis Caledonia et Center [10b] étudient les corrections à apporter à la théorie de Treanor en faisant intervenir pour les hauts niveaux de vibration la désexcitation radiative et la désexcitation V-T.

Nous allons résumer le travail de ces chercheurs.

- Treanor et coll. [6] :

Treanor et coll. écrivent l'équation fondamentale en faisant intervenir les deux processus V-V et V-T : ils considèrent en effet un milieu homogène de molécules B_2 dont une faible partie est excitée vibrationnellement.

$$
\begin{aligned}
\frac{dn_r}{dt} = {} & n \; P_{r+1,r} \left[n_{r+1} - \exp\left(-\frac{E_{r+1}-E_r}{kT}\right) n_r \right] \\
& - n \; P_{r,r-1} \left[n_r - \exp\left(-\frac{E_r - E_{r-1}}{kT}\right) n_{r-1} \right] \\
& + \sum_s P^{r+1,r}_{s-1,s} \left[n_{r+1}\, n_{s-1} - \exp\left(-\frac{E_{r+1}+E_{s-1}-E_r-E_s}{kT}\right) n_r\, n_s \right] \\
& - \sum_s P^{r,r-1}_{s,s+1} \left[n_r\, n_s - \exp\left(-\frac{E_r+E_s-E_{s+1}-E_{r-1}}{kT}\right) n_{s+1}\, n_{r-1} \right]
\end{aligned}
\qquad (7)
$$

r et s désignent les niveaux de vibration de B_2 .

Dans cette équation, les deux premiers termes représentent le transfert V-T et les deux derniers le transfert V-V.

Considérant les conditions dans lesquelles le transfert V-V est beaucoup plus rapide que le transfert V-T, c'est à dire des températures assez basses et des niveaux de vibration assez bas, les auteurs font remarquer que l'équilibre est régi uniquement par les deux derniers termes dans un premier temps, puisqu'alors $\tau_{V-V} < \tau_{V-T}$.

Alors l'équation $\frac{dn_r}{dt} = \sum_s$ {termes d'échange V-V} a pour solution

$$(8) \qquad n_r = n_0 \exp(-r\gamma) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)$$

où n_0, γ et T varient avec le temps : quand les phénomènes de relaxation V-T interviennent, c'est à dire dans un intervalle de temps $\sim \tau_{V-T}$, $\gamma \to 0$ et on tend vers un équilibre de Boltzmann, qui n'est atteint que quand la vibration est en équilibre avec la translation : la température de vibration, commune à tous les niveaux v, est alors égale à la température de translation. Pour exprimer $\gamma(t)$ sous forme de "température", on réécrit n_r sous la forme :

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{E_r}{k\theta_r^*}\right) \quad \text{et on a} \quad \gamma = \frac{E_1}{k\theta_1^*} - \frac{E_1}{kT}$$

et

$$\frac{\theta_r^*}{T} = \left[\frac{r E_1 T}{E_r \theta_1^*} - \left(\frac{r E_1}{E_r} - 1\right)\right]^{-1}$$

d'où (9)

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{r E_1}{k\theta_1^*} + \frac{r E_1 - E_r}{kT}\right)$$

On voit dans cette expression apparaître l'importance de l'anharmonicité des molécules : en effet, si la molécule est considérée comme un oscillateur harmonique, $r E_1 = E_r$ et l'expression se réduit à

$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{E_r}{k\theta_1^*}\right)$ qui exprime que l'équilibre est Boltzmannien à tout instant.

Comme on sait que les molécules se comportent comme des oscillateurs anharmoniques, $\exp\left(\frac{r E_1 - E_r}{kT}\right)$ représente la correction à la distribution de Boltzmann de l'oscillateur harmonique. Le paramètre θ_1^* représente la "température de vibration" du premier niveau v=1 si on rapporte la population de ce niveau au niveau v=0 ; Le rapport $\frac{\theta_1^*}{T}$ donne une représentation du déséquilibre du niveau v=1 quand le système est excité. La figure 4 montre la variation de $\frac{\theta_r^*}{\theta_1^*}$ avec $\frac{\theta_1^*}{T}$.

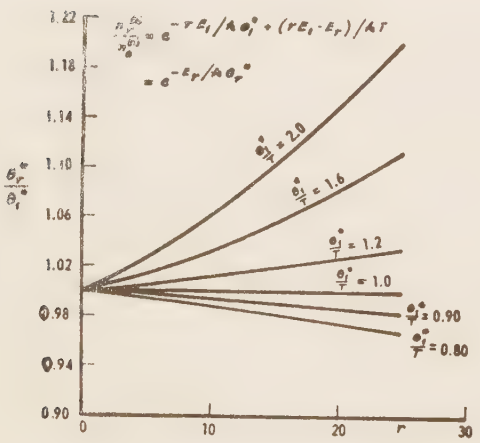


Figure - 4 -

θ_r^* / θ_1^* en fonction du nombre quantique de vibration r d'après Treanor [6].

On voit que, pour $\frac{\theta_1^*}{T} > 1$ donc pour un système excité au départ, le rapport $\frac{\theta_r^*}{\theta_1^*}$ augmente avec v. Ce dernier résultat signifie que les niveaux supérieurs à v=1 auront une "température" supérieure à celle du niveau 1, et de plus en plus grande, ce qui montre bien qu'on ne peut parler d'une "température de vibration" commune à tous les niveaux v. En conséquence la théorie prévoit que pour $\frac{\theta_1^*}{T}$ assez grand, il y aura inversion de population à partir d'un certain niveau v.

C'est ce qui est montré dans la figure 5.

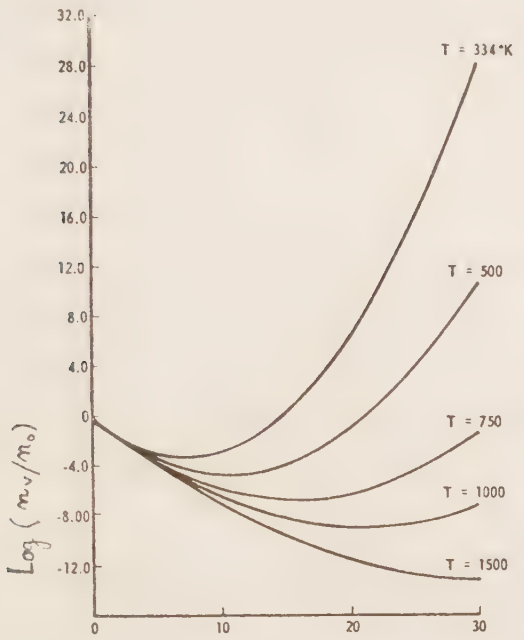


Figure - 5 -

Log (n_r/n_0) en fonction du nombre quantique vibrationnel r d'après Treanor [6].

Cependant Treanor fait remarquer qu'à partir d'un certain niveau v la désexcitation par transfert V-T devient assez importante pour réduire la population des hauts niveaux, et sans donner d'expression analytique pour décrire ce phénomène, il prévoit que les courbes représentées vont passer par un maximum puis décroître, ceci exprimant le fait que les hauts niveaux se mettent très vite en équilibre avec la translation.

D'autre part, étudiant la variation du nombre moyen de quanta de vibration V par molécule dans l'échange V-T, et en se servant de l'équation (7) et de la solution (équation 9), il obtient l'expression :

$$(10) \qquad \frac{dV}{dt} = \frac{1}{n}\frac{d}{dt}\left(\sum_{r=0}^{k} r\, n_r\right)$$

$$= P_{10}\, n_0 \left[\exp\left(\frac{E_1}{k\theta_1^*} - \frac{E_1}{kT}\right) - 1\right] \sum_{r=0}^{k} \left(\frac{P_{r+1,r}}{P_{10}}\right)\left(\frac{n_{r+1}}{n_0}\right)$$

Ce qui permet d'introduire un temps de relaxation dans le cas anharmonique.

$$\tau_{AH} = \frac{V_{équil} - V}{\frac{dV}{dt}} \qquad \text{où } V_{équil} = V \text{ pour } \theta_1^* = T_R$$

et $\frac{dV}{dt}$ donné par la formule (10) .

On remarque que le temps de relaxation ainsi introduit est fonction du temps, par l'intermédiaire de θ_1^* , même dans les conditions isothermes du bain thermique.

- Fisher et Kummler [7] :

Fisher et Kummler reprennent les considérations précédentes avec un formalisme semblable. Ils étudient plus en détail le comportement de la population de chaque niveau de vibration régie par l'échange V-V, en résolvant numériquement l'équation fondamentale(7) à l'aide d'un ordinateur, mais en limitant les sommations au niveau k = 12.

La figure 6 montre l'évolution dans le temps de la population des niveaux v=8 et v=11 dans les cas harmonique et anharmonique, pour N_2 à 300 °K, en supposant que les niveaux v=0 à v=8 sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann, et que les niveaux v=9 à v=11 sont surpeuplés par rapport à cette distribution.

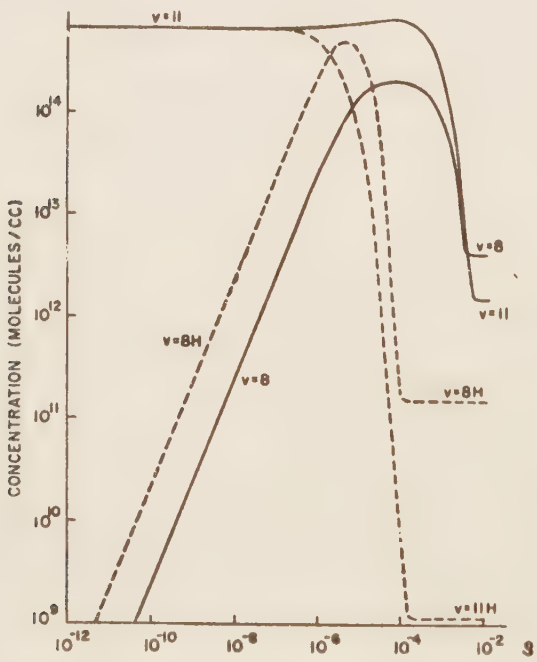


Figure - 6 -

Concentration des molécules en fonction du temps pour un surpeuplement initial des niveaux v = 9 à v = 11

H cas harmonique

D'après Fisher et Kummler [7].

Les auteurs font remarquer que dans le cas harmonique, l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement que dans le cas anharmonique, ceci étant du au fait que dans le premier cas les collisions sont toutes résonantes, et la probabilité P_{V-V} est plus grande. De plus, dans les deux cas,

l'équilibre est atteint en 10^{-2} sec à 3 torr, alors que le temps de relaxation V-T est de l'ordre de la minute.

La figure 7 montre l'évolution de la population des niveaux

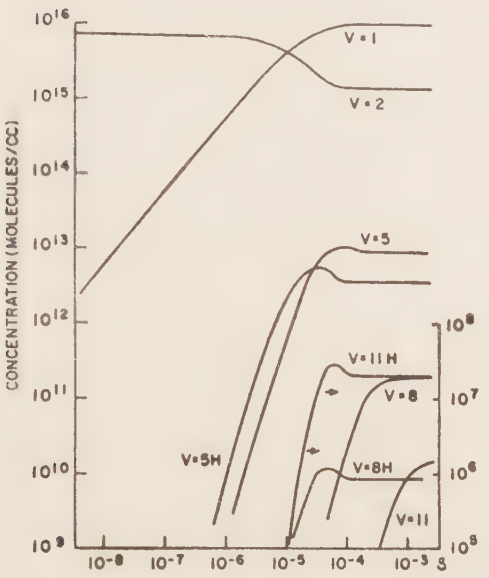


Figure - 7

Concentration des molécules en fonction du temps pour un surpeuplement initial des niveaux v = 0 et v = 2
H cas harmonique
D'après Fisher et Kummler [7]

v = 1, 2, 5, 8 et 11 pour N_2 à 300 °K quand les niveaux v=0 et v=2 sont surpeuplés par rapport à l'équilibre. On peut constater que les bas niveaux v=1 à 5 atteignent leur population d'équilibre en des temps de l'ordre de 10^{-4} sec, alors que les niveaux supérieurs sont encore loin d'y être parvenus. Il est difficile donc de parler d'un simple temps de relaxation comme dans le modèle de l'oscillateur harmonique.

Comme Treanor et ses collaborateurs, Fisher et Kummler font remarquer que pour les hauts niveaux de vibration et aux hautes températures cinétiques, la probabilité $P_{V\to T}$ devient comparable à la probabilité P_{V-V}, et que les deux processus de désexcitation doivent alors être pris en considération ensemble.

Dans la deuxième partie de leur travail, Fisher et Kummler étudient la relaxation d'un mélange binaire de gaz diatomiques, en faisant intervenir essentiellement les processus V-V comme plus haut.

Prenant le cas du mélange N_2-CO, et caractérisant avec les notations de Treanor N_2 par un paramètre $\theta^*_R(N_2)$, CO par $\theta^*_R(CO)$, ils étudient le rapport $\frac{\theta^*_R(CO)}{\theta^*_R(N_2)}$ en fonction de $\frac{\theta^*_1(N_2)}{T}$ pour plusieurs valeurs du niveau de vibration R. La figure 8 montre que ce rapport croit avec $\frac{\theta^*_1(N_2)}{T}$, donc que CO emprunte de l'énergie vibrationnelle à N_2, parce que ses niveaux de vibration sont plus ressérés que ceux de l'azote.

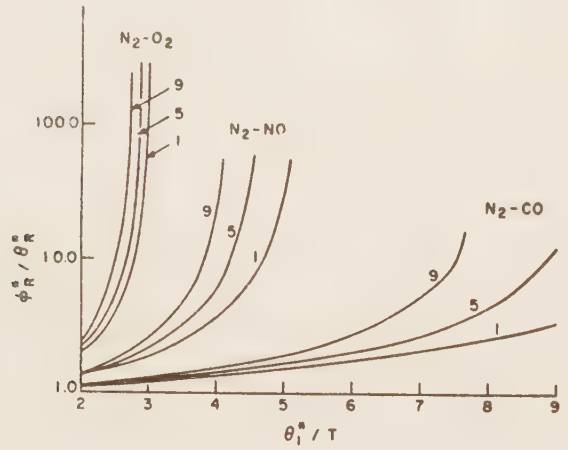


Figure - 8 -

D'après Fisher et Kummler [7].

Ils donnent la relation entre les paramètres $\theta^*_1(N_2)$ et $\theta^*_1(CO)$:

$$(11) \qquad \frac{E_1}{\theta^*_1(N_2)} - \frac{F_1}{\theta^*_1(CO)} = \frac{E_1 - F_1}{T}$$

E_1 et F_1 représentent l'énergie du 1er niveau vibrationnel de N_2 et de CO.

Ils définissent une "température de Boltzmann réarrangée", comme étant la température qu'aurait le système s'il était redistribué suivant un équilibre de Boltzmann de même énergie totale.

La figure 9 montre la variation de cette "température réarrangée" dans le cas d'un mélange de CO-N_2, en fonction de la concentration relative de CO. On constate sur cette figure que si on mélange du CO froid (300 °K) avec

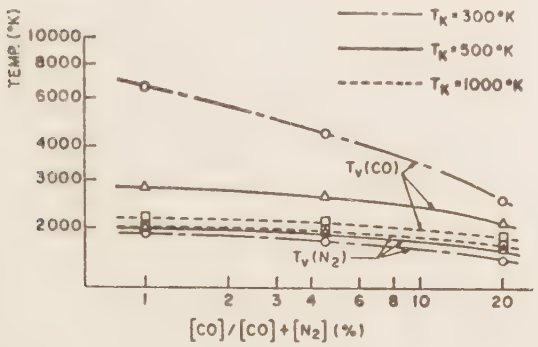


Figure - 9 -

"Température réarrangée" en fonction de la concentration relative de CO.
D'après Fisher et Kummler [7].

de l'azote vibrationnellement excité (T_v (N_2) = 2000 °K), l'oxyde de carbone atteint des températures de vibration très élevées (∿ 7000 °K) par transfert d'énergie vibrationnelle. Ces résultats ont une grande importance pour l'interprétation de nos observations.

- Bray [8] :

Nous citerons maintenant les travaux de Bray qui s'inscrivent dans la même ligne, mais qui ont l'intérêt de traiter explicitement l'influence de la désexcitation V-T pour les hauts niveaux de vibration.

Partant des mêmes considérations, Bray admet avec Treanor que les bas niveaux ont une population relative à n_0 donnée par :

$$x_r = C' \exp(\gamma r) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad \text{où} \quad x_r = \frac{n_r}{n_0}$$

Il considère que la population relative d'un niveau r dépend de deux paramètres (Y, T), Y pouvant représenter la "température vibrationnelle" des bas niveaux ; il pose:

$$(12) \qquad Y = \left(\frac{1}{T} - \frac{\gamma k}{E_{10}}\right)^{-1}$$

Pour faire intervenir la désexcitation V-T aux niveaux de vibration élevés, Bray écrit :

$$x_r = x_r(Y,T)$$

$$\frac{dx_r}{dt} = \left(\frac{\partial x_r}{\partial Y}\right)_T \frac{dY}{dt} + \left(\frac{\partial x_r}{\partial T}\right)_Y \frac{dT}{dt}$$

En multipliant l'équation fondamentale (7) par r et en sommant sur r, on obtient :

$$(13) \quad \frac{1}{ZX} \sum_{r=1}^{m} r \frac{dxr}{dt} = - \sum_{r=1}^{m} \left(P_{r,r-1} x_r - P_{r-1,r} x_{r-1}\right)$$

qui exprime que la variation du nombre moyen de quanta par molécule est du à l'échange V-T uniquement (l'échange V-V n'altérant pas ce nombre moyen)

X représente le nombre de molécules B_2 par cm^3

ZX représente ici la fréquence de collision ($\frac{1}{ZX} = \tau_c$)

En combinant les deux dernières équations, on obtient :

$$(14) \quad \frac{dY}{dt} = \frac{- ZX \sum_{r=1}^{m} \left(P_{r,r-1} x_r - P_{r-1,r} x_{r-1}\right) - \frac{dT}{dt} \sum_{r=1}^{m} r \left(\frac{\partial x_r}{\partial T}\right)_Y}{\sum_{r=1}^{m} r \left(\frac{\partial x_r}{\partial Y}\right)_T}$$

Si on considère que les conditions sont isothermes, $\frac{dT}{dt}$ est nul et seul le premier terme subsiste.

Dans le cas harmonique, l'équation s'écrit :

$$(15) \quad \left(\frac{dY}{dt}\right)_H = - \frac{ZX\, P_{10}\, Y^2}{E_{10}} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{10}}{kY}\right)\right] \left\{1 - \exp\left[\frac{E_{10}}{k}\left(\frac{1}{Y} - \frac{1}{T}\right)\right]\right\}$$

Bray compare le cas harmonique au cas anharmonique en écrivant :

$$\left(\frac{dY}{dt}\right)_{AH} = \left(\frac{dY}{dt}\right)_{H} \psi$$

où ψ est un facteur de correction, qu'il explicite ; la figure 10 montre la variation du facteur ψ en fonction de T pour N_2, pour différentes valeurs de Y. On peut constater l'écart très grand existant entre le cas

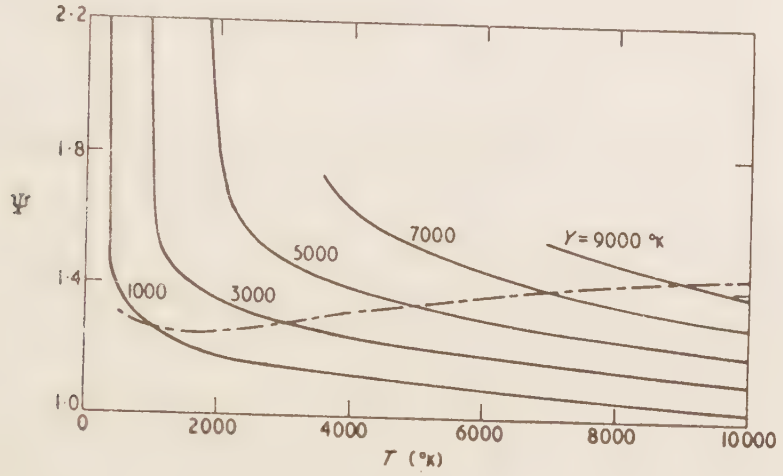


Figure - 10 -

D'après Bray [8].

harmonique et le cas anharmonique pour des températures T assez basses, (< 400 °K) pour Y de l'ordre de 1000 °K.

La figure 11 montre la variation de x_r en fonction de r pour N_2

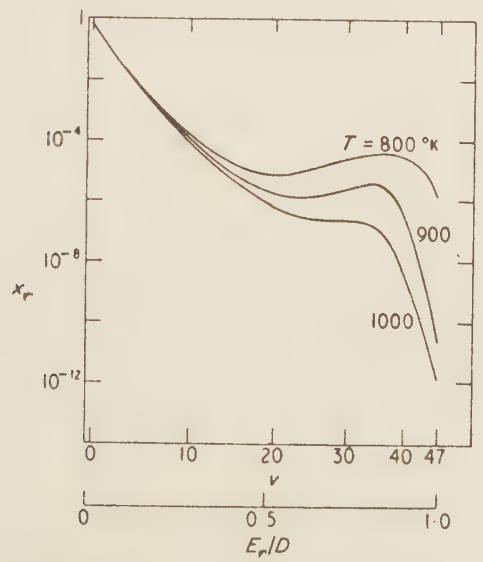


Figure - 11 -

D'après Bray [8].

quand les phénomènes de désexcitation V-T sont pris en compte pour les

hauts niveaux. On constate que x_r finit par décroître pour r assez grand, en tendant vers une distribution de Boltzmann à partir d'un certain niveau de vibration.

Dans un second travail, Bray étudie l'influence de la variation de la température de translation T sur le retour à l'équilibre d'un système vibrationnellement excité. Il réintroduit le terme $\frac{dT}{dt}$ dans l'équation (14), terme négligé dans son premier travail.

En conclusion d'une longue étude, Bray affirme que ce facteur est déterminant dans la variation du paramètre Y, qui représente la température vibrationnelle des premiers niveaux, et pense qu'il intervient pour diminuer, comme certaines expériences le montrent le temps de relaxation par rapport aux prédictions théoriques antérieures.

Hsu et Maillie [9] utilisant les mêmes considérations que les auteurs précédents, n'apportent pas de résultats fondamentalement nouveaux.

Nous étudierons les travaux de Caledonia et coll. [10] après avoir exposé nos résultats expérimentaux, car ces auteurs ont repris ces résultats et les ont interprétés à l'aide des théories précédentes et en faisant intervenir la désexcitation radiative et la désexcitation V-T.

Les considérations théoriques qui précédent ont été largement exploitées par les expérimentateurs. Les méthodes de mesure des temps de relaxation vibrationnelle sont variées :

- méthodes acoustiques (Lukasik et Young [17])
- vibroluminescence (Millikan [16] ; Horn et Oettinger [18])
- ondes de choc (Hooker et Millikan [19] ; Millikan et White [20] ; White [21] ; Russo [22])
- détente dans les tuyères (Hurle, Russo et Hall [23] ; Hurle et Russo [24] ; Von Rosenberg, Taylor et Teare [25] ; Mc Laren et Appleton [26] ; Just et Roth [27])

- Raman stimulé (De Martini et Ducuing [28] ; Ducuing ; Joffrin et Coffinet [29] ; Frey, Lukasik et Ducuing [30].

Il n'y a jamais d'accord parfait entre les théories et les mesures expérimentales - nous le verrons plus loin dans notre cas - mais il est intéressant de remarquer que les théories récentes sur la relaxation d'oscillateurs anharmoniques se sont en grande partie développées parce que les théories classiques n'expliquaient pas les mesures de certains expérimentateurs (Hurle et coll., Russo) : ces derniers trouvaient en effet par des expériences de détente dans les tuyères des temps de relaxation beaucoup plus faibles que ceux mesurés par ondes de choc. Les calculs de Treanor et al. sont alors venus expliquer au moins en partie ces écarts (de plusieurs ordres de grandeurs) dans les τ mesurés. Ce qui est remarquable, c'est que les résultats expérimentaux cités (Hurle et al., Russo) sont actuellement contestés par un certain nombre d'autres expérimentateurs (Von Rosenberg et al, Mc Laren et al., Just et Roth) qui attribuent à des impuretés les très faibles valeurs des temps de relaxation mesurés par les précédents.

(Il semblerait que des erreurs expérimentales font avancer les théories à grand pas. Espérons que l'accord relatif que nous trouvons entre nos résultats et les théories actuelles n'arrête pas la progression de l'esprit).

IV. FORCES A LONG RAYON D'ACTION :

Un autre groupe de chercheurs, Mahan, Sharma, Sharma et Brau, Yardley font intervenir dans le mécanisme du transfert V-V les forces d'interaction à long rayon d'action, qui étaient négligées dans les théories de Landau-Teller, S.S.H., Herzfeld, et Rapp. Nous allons rendre rapidement compte de leurs travaux.

- Mahan [11] :

Mahan considère le premier que quand deux molécules identiques actives en infrarouge se rapprochent, si l'une est excitée vibrationnellement elle peut transférer son énergie vibrationnelle à l'autre par une interaction dipole-dipole. Cette interaction varie comme r^{-3} si r désigne la distance intermoléculaire, et est encore sensible à des distances supérieures à celles où agissent les forces utilisées dans les théories précédentes. Cependant ces forces à long rayon d'action n'interviendraient évidemment que dans le cas d'échange V-V quasi-résonant.

Il est montré par ailleurs que l'énergie d'interaction n'est pas nulle si $\left| J_a - J_b \right| = 1$: les deux molécules doivent avoir des nombres quantiques de rotation différents d'une unité. Après un calcul approché que nous n'expliciterons pas, Mahan trouve que le transfert d'énergie vibrationnelle du à l'interaction dipole-dipole dans le cas résonant est efficace pour 1 choc sur 100 environ, valeur 10 fois plus grande que celle donnée par la théorie de S.S.H. faisant intervenir les forces répulsives à court rayon d'action.

Les travaux suivants font intervenir trois autres facteurs dans l'étude des forces à long rayon d'action :

- En général il existe un écart à la condition de résonance, du à l'anharmonicité des molécules et à l'intervention des niveaux d'énergie de rotation, ce qui n'est pas envisagé dans la théorie précédente.

- D'autres forces que les interactions dipole-dipole peuvent intervenir, comme les interactions dipole-quadrupole, dipole-octupole, quadrupole-quadrupole, en particulier pour les molécules homopolaires comme N_2 .

- La dépendance en température du produit $p\tau$ (s. atm) par l'échange V-V est en $T^{-1/3}$, d'après la théorie de S.S.H.

- Sharma [12] :

Sharma fait intervenir l'écart à la résonance dans une étude sur le transfert d'énergie vibrationnelle entre les isotopes de CO_2.

Il fait remarquer que les molécules qui échangent leur énergie vibrationnelle sont dans des états de rotation déterminés avant et après échange, et la valeur de ΔE dépend donc du nombre quantique de rotation des molécules ; dans ces conditions l'écart ΔE peut être atténué par cet effet, et la probabilité d'échange augmentée car on se rapproche alors de la résonance.

Constatant que les forces répulsives des théories classiques donnent des probabilités de l'ordre de 10^{-3}, soit deux ordres de grandeurs plus petits que celles trouvées par l'expérience, Sharma fait intervenir les interactions dipole-octupole : la règle de sélection sur J étant plus large dans ce cas ($\Delta J = \pm 1, \pm 3$) , l'écart à la résonance ΔE peut être plus facilement compensé par l'énergie rotationnelle mise en jeu dans la réaction d'échange, cet écart pouvant aller jusqu'à 45 cm^{-1} dans le cas de CO_2, et cela rapprocherait en quelque sorte l'échange V-V du cas résonant.

Dans des publications postérieures, Sharma et Brau [13], puis Sharma [12] reprennent ces calculs en détail, en faisant intervenir les interactions dipole-quadrupole, et en faisant des développements au deuxième ordre.

Yardley [14] fait un calcul de probabilité P_{V-V} en faisant intervenir l'interaction dipole-dipole, et trouve une variation de la section efficace de collision pour le transfert V-V qui rend compte des résultats expérimentaux en prenant une distance minimum d'approche de 2 Å.

Jeffers et Kelley [15] comparent les probabilités $P^{0,1}_{v,v-1}$ de transfert V-V dans le cas de CO en utilisant les théories classiques de Rapp et S.S.H. (forces à court rayon d'action) et la théorie de Sharma et Brau (forces à long rayon d'action).

La figure 12 montre le résultat de leurs calculs : on peut constater que pour $v < 7$ la probabilité $P^{0,1}_{v,v-1}$ calculée d'après la théorie de Sharma-Brau en faisant intervenir l'interaction dipole-dipole est supérieure

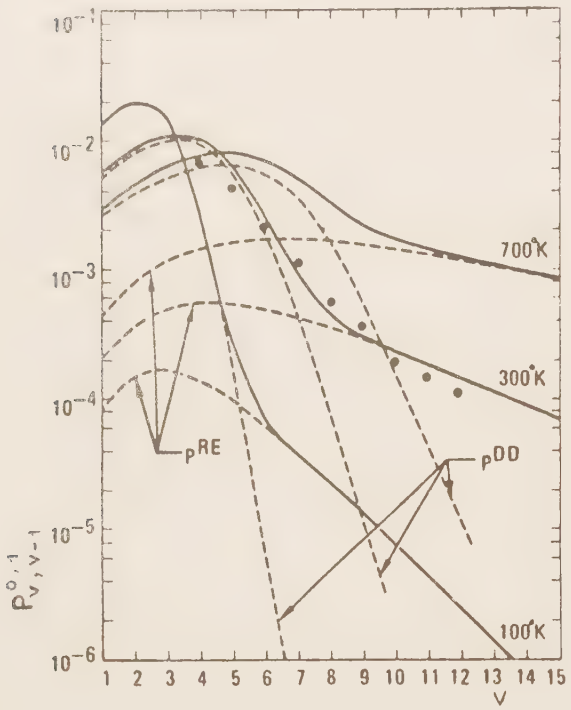


Figure - 12 -

$P^{0,1}_{v,v-1}$ en fonction de v

P^{RE} semi-classique [5]

P^{DD} dipole-dipole

D'après [15].

à cette même probabilité calculée par les théories classiques. Les points expérimentaux obtenus par Hancock et Smith se plaçent de façon à faire intervenir les deux probabilités. Il semble donc acquis que les forces à long rayon d'action interviennent dans les échanges V-V quand la différence d'énergie ΔE n'est pas grande, ($< 100\ cm^{-1}$) au moins par l'interaction dipole-dipole.

Il est intéressant de citer pour terminer les résultats expérimentaux de Miller et Millikan[31] : ces derniers ont les premiers étudié la variation du temps de relaxation vibrationnel de CO dans l'hélium et dans l'hydrogène, dans un domaine de température compris entre 300 °K et 100 °K par la méthode de vibroluminescence.

La figure 13 montre leurs résultats, comparés avec ceux obtenus aux tem pératures plus élevées par des études d'ondes de choc, et comparés avec la droite théorique que donne le modèle classique. On peut constate

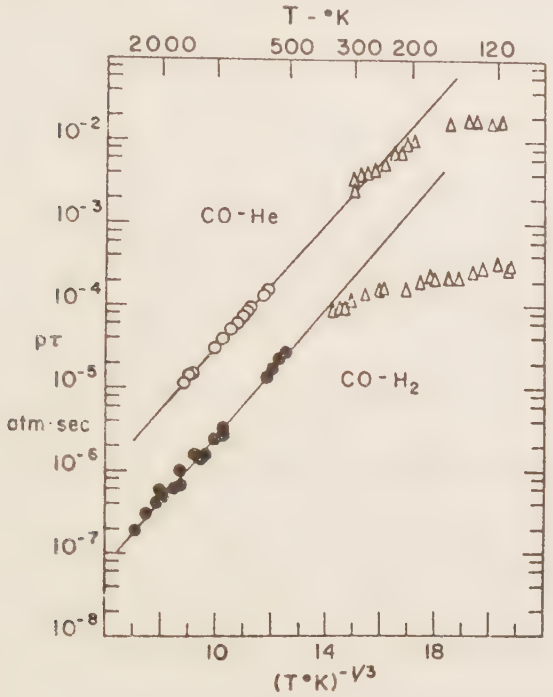


Figure - 13 -

D'après Miller et Millikan [13].

qu'aux basses températures les valeurs du produit $p\tau$ sont inférieures aux valeurs prévues par la théorie de S.S.H. ; les auteurs observent que la déviation à la courbe théorique se produit dans les deux cas pour une valeur de T qui donne à $\frac{\varepsilon}{kT}$ la même valeur 0,13, ε représentant la profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones, et ils en concluent que les forces attractives doivent commencer à intervenir à partir de cette température : les forces d'interaction à long rayon d'action doivent donc intervenir, et il est pour eux indispensable d'en tenir compte pour expliquer leurs résultats.

B I B L I O G R A P H I E

1 - LANDAU L. et TELLER E. Physik. Z. Sowjetunion 11, 18 (1936)

2 - SCHWARTZ R.N., SLAWSKY Z.I. et HERZFELD K.F.
J. Chem. Phys. 20, 1591 (1952)

3 - HERZFELD K.F. et LITOVITZ T.A.
Absorption and Dispersion of Vetrasonic Waves - Academic Press Inc.
New-York 1959

4 - RUBIN R.J. et SHULER K.E. J. Chem. Phys. 25, 59 (1956)

MONTROLL E.W. et SHULER K.E. J. Chem. Phys. 26, 454 (1957)

SHULER K.E. J. Phys. Chem. 61, 849 (1957)

BAZLEY N.W., MONTROLL E.W., RUBIN R.J. et SHULER K.E.
J. Chem. Phys. 28, 700 (1958)

5 - RAPP D. J. Chem. Phys. 32, 735 (1960)

RAPP D. et SHARP T.E. J. Chem. Phys. 38, 2641 (1963)

RAPP D. et ENGLANDER-GOLDEN P. J. Chem. Phys. 40, 573 (1964)

RAPP D. J. Chem. Phys. 40, 2813 (1964)

6 - TREANOR C.E., RICH J.W. et REHM R.G. J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968)

7 - FISHER E.R. et KUMMLER R.H. J. Chem. Phys. 49, 1075 (1968)

FISHER E.R. et KUMMLER R.H. J. Chem. Phys. 49, 1085 (1968)

8 - BRAY K.N.C. J. Phys. B 1, 705 (1968) (G-B)

BRAY K.N.C. J. Phys. B 3, 1515 (1970)

9 - HSU C.T. et MAILLIE F.H. J. Chem. Phys. 52, 1767 (1970)

10a - BRAU C.A., CALEDONIA G.E. et CENTER R.E.
J. Chem. Phys. 52, 4306 (1970)

10b - CALEDONIA G.E. et CENTER R.E. J. Chem. Phys. 55, 552 (1971)

11 - MAHAN B.H. J. Chem. Phys. 46, 98 (1967)

12 - SHARMA R.D. Phys. Rev. 177, 102 (1969)

SHARMA R.D. Phys. Rev. A 2, 173 (1970)

13 - SHARMA R.D. et BRAU C.A. J. Chem. Phys. 50, 924 (1969)

14 - YARDLEY J.T. J. Chem. Phys. 50, 2464 (1969)

15 - JEFFERS W.Q. et KELLEY J.D. J. Chem. Phys. 55, 4433 (1971)

16 - MILLIKAN R.C. J. Chem. Phys. 38, 2855 (1963)

17 - LUKASIK S.J. et YOUNG J.E. J. Chem. Phys. 27, 1149 (1957)

18 - HORN K.P. et OETTINGER P.E. J. Chem. Phys. 54, 3040 (1971)

19 - HOOKER W.J. et MILLIKAN R.C. J. Chem. Phys. 38, 214 (1963)

20 - MILLIKAN R.C. et WHITE D.R. J. Chem. Phys. 39, 98 (1963)

21 - WHITE D.R. J. Chem. Phys. 49, 5472 (1968)

22 - RUSSO A.L. J. Chem. Phys. 47, 5201 (1967)

23 - HURLE I.R., RUSSO A.L. et HALL J.G. J. Chem. Phys. 40, 2076 (1964)

24 - HURLE I.R. et RUSSO A.L. J. Chem. Phys. 43, 4434 (1965)

25 - Von ROSENBERG C.W. Jr., TAYLOR R.L. et TEARE J.D.
J. Chem. Phys. 54, 1974 (1971)

26 - Mc LAREN T.I. et APPLETON J.P. J. Chem. Phys. 53, 2850 (1970)

27 - JUST T. et ROTH P. J. Chem. Phys. 55, 2395 (1971)

28 - De MARTINI F. et DUCUING J. Phys. Rev. Lett. 17, 117 (1966)

29 - DUCUING J., JOFFRIN C. et COFFINET J.P. Opt. Com. 2, 245 (1970)

30 - FREY R., LUKASIK J. et DUCUING J. Chem.Phys.Lett. à paraitre (1972)

31 - MILLER D.J. et MILLIKAN R.C. J. Chem. Phys. 53, 3384 (1970)

L'art de conclure d'après des expériences et des observations consiste à évaluer des probabilités, et à estimer si elles sont assez grandes ou assez multipliées pour constituer des preuves. Ce genre de calcul est plus compliqué et plus difficile qu'on ne pense ; il demande une grande sagacité et il est en général au dessus des forces du commun des hommes.

Lavoisier

C H A P I T R E IV

MECANISME DE L'INVERSION DE POPULATION

A. MESURE DES POPULATIONS VIBRATIONNELLES :

I. PRINCIPE DE LA METHODE :

Comme nous l'avons mentionné dans notre introduction, nous avions à résoudre le problème fondamental suivant : pour obtenir une inversion de population "partielle", il devrait être nécessaire d'abaisser considérablement la "température de rotation", ou de translation puisqu'elles sont pratiquement égales, bien en deçà de la température ordinaire. Or le laser que nous étudions fonctionne à la température ordinaire puisqu'il est refroidi par une circulation d'eau, et nous avons pu apprécier la température de rotation des gaz à environ 325 - 350 °K. Il était donc nécessaire d'avoir une idée de la répartition des molécules de CO dans les différents niveaux vibrationnels pour pouvoir donner une interprétation de l'inversion de population existant dès la température ordinaire et donnant l'effet laser observé. Legay-Sommaire [1] a mesuré cette répartition dans les niveaux v = 1 à v = 6 par des expériences de vibroluminescence, dont nous parlerons plus loin. Il nous restait à faire cette mesure dans les niveaux supérieurs à v = 6.

Utilisant une méthode proposée par Legay, nous avons mesuré le gain d'un certain nombre de transitions et en avons déduit les populations des différents niveaux vibrationnels correspondants [II,16] [2]

En effet le gain d'une transition entre un niveau v', J' et un niveau inférieur v" = v' - 1, J" = J' + 1 est donné par :

$$(1)\quad K = \frac{8\pi^3}{3h}\ \frac{\ell}{Q_R}\left(\frac{m}{2\,kT_R}\right)^{1/2}\ \left|R^1_{o}\right|^2_{v'\,J"}\ \times$$

$$\left\{ N_{v'}\ \exp\left(- J'\,(J'+1)\,B_{v'}\,\frac{hc}{kT_R}\right) - N_{v"}\ \exp\left(- J"(J"+1)\,B_{v"}\,\frac{hc}{kT_R}\right)\right\}$$

h : constante de Planck,

k : constante de Boltzmann,

Q_R : fonction de partition de rotation,

T_R : température de rotation,

$|R_o^1|^2$: carré de l'élément de matrice vibrationnel de la transition $1 \rightarrow 0$,

$|R_o^1|^2_{v'}$: carré de l'élément de matrice vibrationnel de la transition $v' \rightarrow v' - 1$,

$B_{v'}$ et $B_{v''}$: constantes rotationnelles des niveaux v' et v" respectivement,

$N_{v'}$ et $N_{v''}$: populations totales en molécules/cm^3 des niveaux vibrationnels v' et v" respectivement,

ℓ : longueur de la colonne amplificatrice

Dans cette formule on a tenu compte de l'élargissement des raies par effet Doppler, l'effet d'élargissement par collision étant négligeable (inférieur à 10^{-3} cm^{-1}) aux pressions où nous travaillons (4 à 6 torr).

En faisant fonctionner le laser uniquement sur une transition donnée à l'aide d'un système dispersif introduit dans la cavité, et en augmentant les pertes du système jusqu'à obtenir l'extinction de l'émission, on arrive à mesurer le coefficient d'amplification K, qui est alors égal exactement aux pertes totales de la cavité. En répétant l'expérience pour des transitions choisies dans les différents niveaux vibrationnels, on déduit des mesures de K les valeurs des différentes populations N_v des niveaux vibrationnels mis en jeu, en utilisant la formule (1).

Nous avons effectué les mesures dans les deux conditions expérimentales citées (cf. chapitre II).

II. MESURES :

1. Montage "1" : (conditions expérimentales 2a chapitre II)

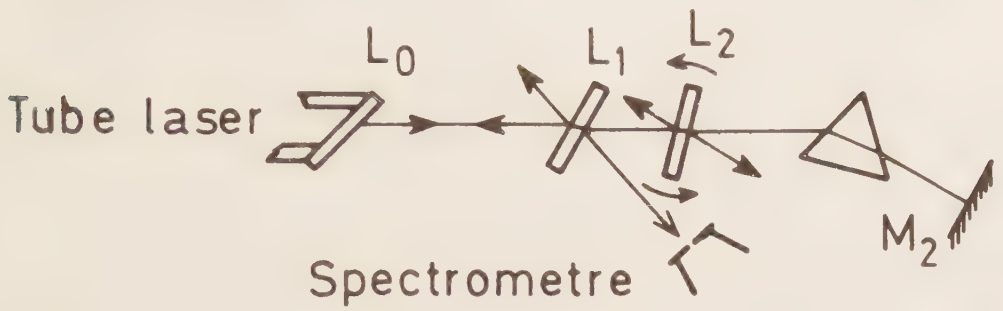


Figure - 1 -

Le montage est représenté sur la figure 1. Les lames et le prisme sont en fluorine, matériau transparent à 5 μ . La lame L_o qui ferme le tube est à l'incidence Brewstérienne, (∿ 54 °), si bien que le faisceau laser est polarisé parallèlement au plan de la lame, puisque les pertes sont minimisées pour cette direction du vecteur champ électrique. Le prisme a un angle au sommet de 70°, calculé pour que les rayons incidents sur les deux faces soient à l'incidence Brewstérienne, afin d'éviter les pertes par réflexion. Le miroir plan M_2 peut être tourné autour d'un axe vertical parallèle à l'arête du prisme à l'aide d'une vis micrométrique, ce qui permet d'accorder la cavité optique sur la transition choisie. La lame L_1 est tournée de quelques degrés par rapport à l'incidence Brewstérienne, et extrait une petite partie de l'énergie lumineuse qui est envoyée dans le spectrographe. Une vis micrométrique permet de faire tourner la lame L_2 autour d'un axe vertical, à partir de l'angle de Brewster jusqu'à un angle qui à cause des pertes ainsi introduites par réflexion, assure l'extinction totale de l'émission.

La perte est mesurée sur la courbe (voir Fig. 2) qui représente la variation du terme $2R - R^2$ en fonction de l'angle d'incidence. R facteur de réflexion pour l'intensité de la lumière polarisée parallèlement à la surface, est donné par :

$$R = \left(\frac{\text{tg } (i - r)}{\text{tg } (i + r)} \right)^2$$

i angle d'incidence

r angle de réfraction

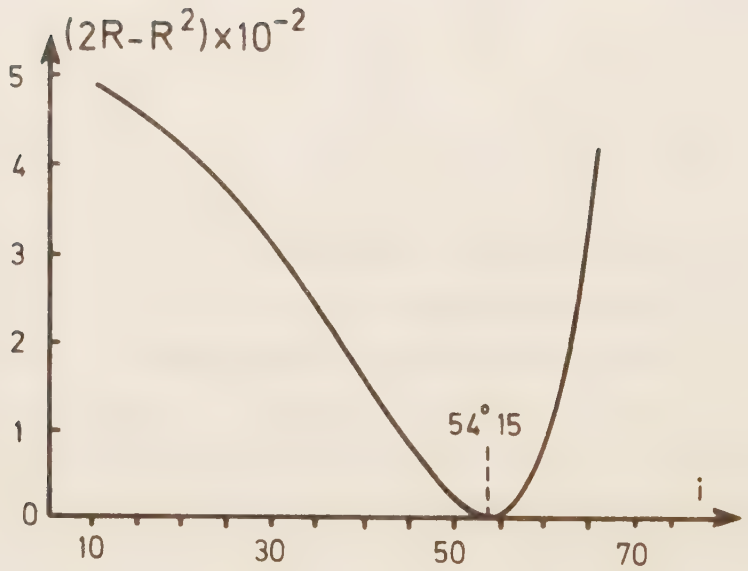


Figure - 2 -

Courbe représentant la variation de $2R - R^2$ en fonction de l'énergie d'incidence.

l'indice de la fluorine est pris égal à 1,39 pour λ = 5,75 μ et on tient compte de la réflexion sur la face externe et de la première réflexion sur la face interne de la lame.

Résultats :

Nous avons choisi 20 transitions dans les différents niveaux vibrationnels, parmi celles qui n'étaient pas affectées par des effets de cascades (voir chapitre V), ni diminuées en intensité par la proximi-

té des bandes d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique. Il n'a jamais été possible cependant d'obtenir l'émission d'une raie isolée car le système formé par un seul prisme n'était pas assez dispersif : les raies apparaissent toujours par groupe de 2 à 7, l'intervalle entre deux raies extrêmes ne dépasse pas 30 cm^{-1}.

A l'extinction, le gain du laser pour la transition choisie est égal aux pertes de la cavité. Celles-ci se divisent en pertes fixes kf dues aux réflexions sur les deux miroirs, sur les deux lames L_o et L_1, et sur les deux faces du prisme, et en pertes variables k_v introduites par la lame L_2. Les pertes fixes ont été estimées varier entre 2 et 3 %, et la température de rotation T_R entre 300 et 400 °K. En prenant pour $\left|R_o^1\right|^2$ la valeur $1{,}061 \times 10^{-38}$ u.e.s. (Hochard-Démollière [3]) nous avons à partir de la formule (1) obtenu un système de 20 équations. Ce système a été résolu sur ordinateur (C D C 3600) par une méthode de moindres carrés (Chédin et Cilha[4]) en prenant pour inconnues les produits $N_v \times \ell$. L'estimateur de variance a permis de retenir les valeurs k_f = 2,6 % et T_R = 325 °K.

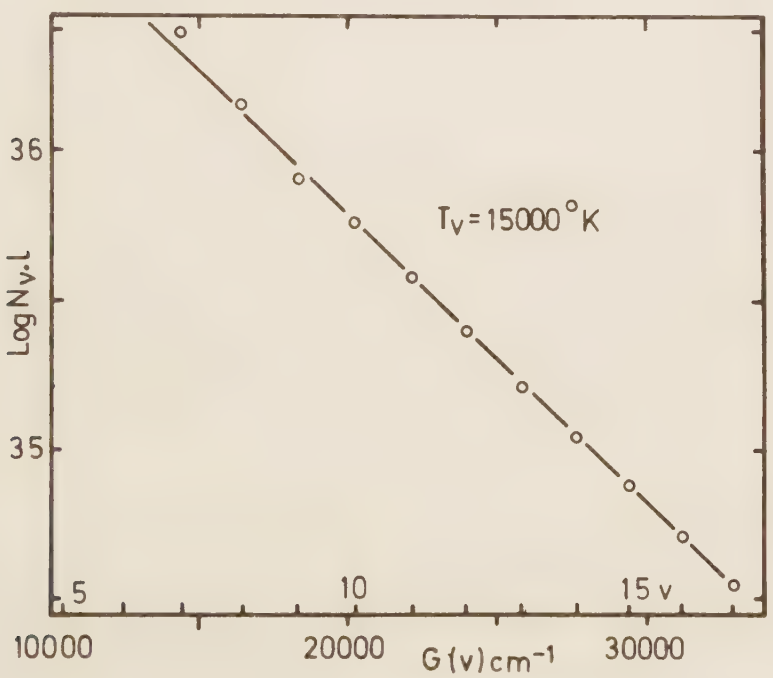


Figure - 3 -

La courbe de la figure 3 représente la variation de Log ($N_v \times \ell$) avec v et avec G(v) .

2. Montage "2" : (conditions expérimentales 2b chapitre II)

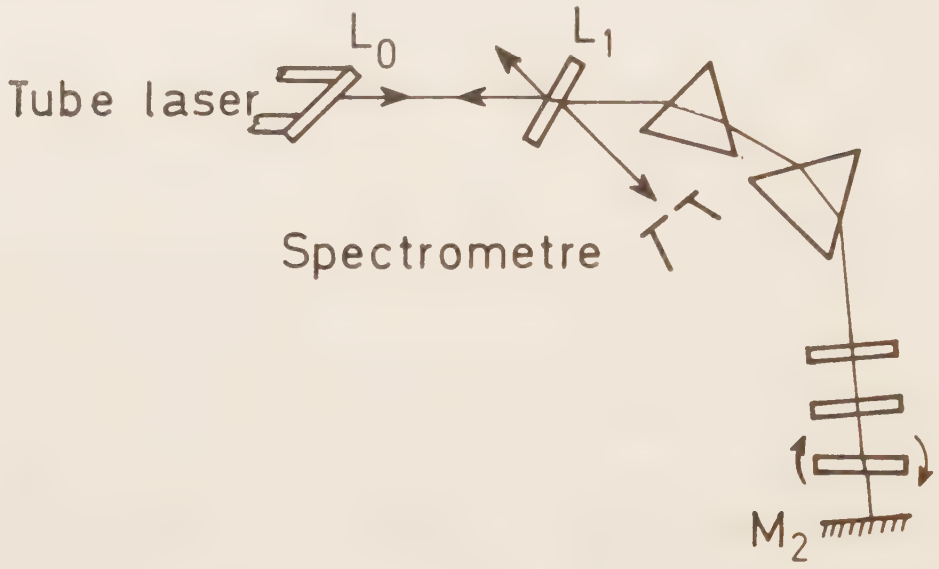


Figure - 4 -

Le montage représenté sur la figure 4, est légérement différent du précédent : un système dispersif de 2 prismes est employé, et un ensemble de n lames en fluorine est utilisé pour augmenter les pertes par réflexion ; ces lames identiques sont placées cette fois entre le deuxième prisme et le miroir M_2. Un certain nombre (n-1) de ces lames (de 1 à 3) sont placées normalement au faisceau, et la dernière tournée convenablement assure l'extinction totale de l'émission. Nous avons fait dans chaque cas deux mesures de l'angle d'incidence en plaçant la dernière lame dans deux positions symétriques par rapport au plan normal au faisceau ; la valeur retenue est la moyenne des deux angles ainsi obtenus. La perte totale k_v est égale à la somme des pertes sur les (n-1) lames sous incidence normale et de la perte introduite par la $n^{ème}$.

L'inconvénient de cette méthode est que les lames sous incidence normale introduisent des phénomènes parasites d'interférences car étant à faces parallèles, elles agissent comme des Fabry-Perot pour des incidences voisines de i = 0°. Nous observions donc des oscillations dans le facteur de réflexion R quand ces lames étaient tournées légèrement (± 1°) autour de l'incidence i = 0 . Cependant ces oscillations avaient en valeur absolue une amplitude très faible car, comme nous étions réglés presque à l'extinction de la raie, la chaîne

d'amplification était à son maximum de gain ($\times 10^3$) et l'erreur introduite par la variation de ± 1° est négligeable ($< 10^{-3}$ sur R).

L'utilisation de deux prismes nous a permis d'isoler les raies de façon beaucoup plus efficace que dans les premières mesures. Dans les cas les plus défavorables, nous obtenions 3 raies simultanément, séparées par quelques cm^{-1}. Nous choisissions alors la transition ayant le gain le plus élevé, si bien que les autres avaient déjà disparu quand celle qui nous intéressait avait encore une intensité très appréciable.

Les conditions de pressions ont été choisies pour permettre à l'ensemble des raies laser d'apparaître, mais les transitions provenant des plus bas niveaux (v' = 7-9) et celles des plus hauts niveaux (v' = 16 à 19) ne sont pas optimisées. En augmentant la pression des gaz, on augmente le gain des transitions provenant des niveaux supérieurs, et ces derniers sont alors plus peuplés que dans nos mesures. On a le même effet pour les bas niveaux en diminuant les pressions.

Résultats :

Les valeurs obtenues pour K ont été utilisées de la même façon que plus haut. Nous avons écrit 32 équations en prenant pour inconnues les produits $N_v \times \ell$ pour les niveaux v' = 7 à v' = 19. Nous avons du éliminer deux valeurs expérimentales qui étaient, aberrantes et avons choisi sur la courbe de variation de l'estimation de variance les valeurs k_f = 3 % pour les pertes fixes et T_R = 350 °K. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 5

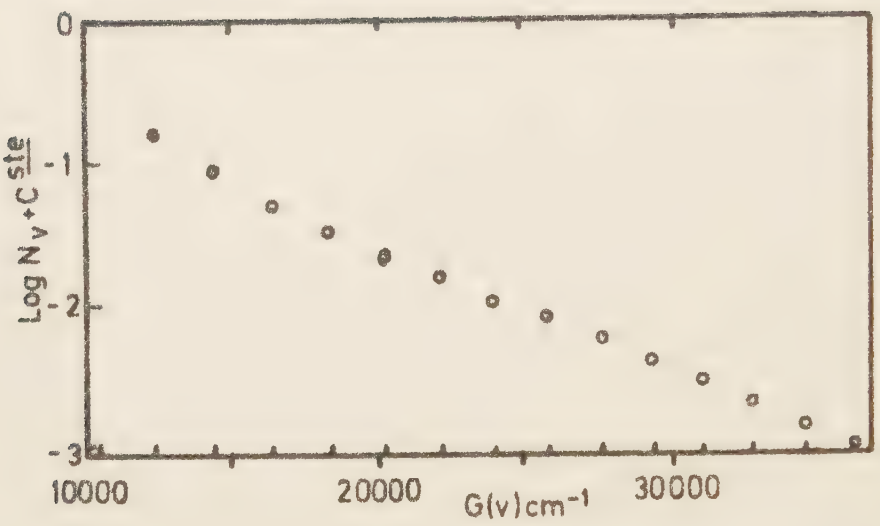
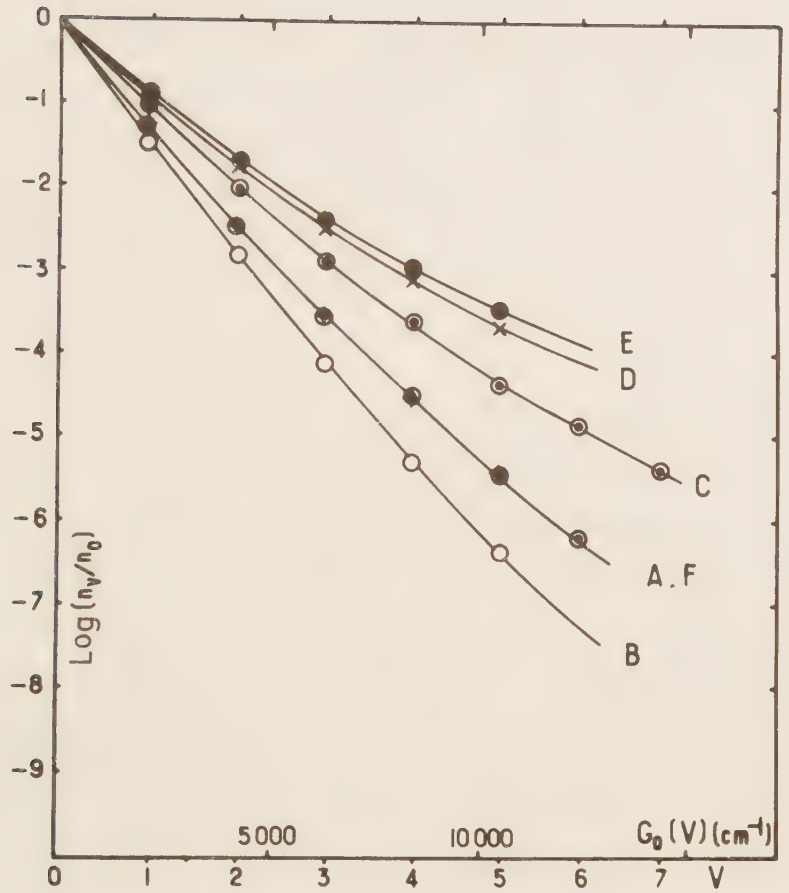


Figure - 5 -

III. INTERPRETATION :

Résultats de la vibroluminescence :

Les travaux de Legay-Sommaire effectués dans des conditions de pression voisines de celles-ci, ont permis de mesurer les populations des niveaux vibrationnels de CO compris entre v = 1 et v = 6 : le résultat très important obtenu est que ces populations ne sont pas en équilibre de Boltzmann. La figure 6 représente un exemple de ces résultats obtenus par ces expériences de vibroluminescence. On voit assez nettement que les points



expérimentaux obtenus ne sont pas sur des droites, et les résultats s'interprétent remarquablement à partir de la théorie que nous avons précédemment citée, de Treanor et coll[III,6], La population du niveau v ($1 < v < 6$) est donnée par :

$$(1) \quad \text{Log} \frac{N_v}{N_o} = - v \frac{E_1}{k} \left[\frac{1}{\theta_1^*} - \frac{1}{T} \right] - \frac{E_v}{kT}$$

Les courbes de la figure 6 représentent la variation de $\text{Log} \frac{N_v}{N_o}$ en fonction de E_v, calculées en prenant $T = T_R$, pour différentes valeurs de θ_1^* ajustées pour que chaque courbe se rapproche au mieux de chaque série de points expérimentaux. On constate que l'accord obtenu par Legay-Sommaire est excellent, ce qui confirme bien les hypothèses de Treanor.

Notons ici que les points expérimentaux correspondant à la courbe A sont obtenus en présence d'oxygène, alors que ceux correspondant à la courbe B le sont sans oxygène ; on peut constater que le paramètre de Treanor θ_1^* (A) > θ_1^* (B), ce qui montre que les niveaux supérieurs sont plus peuplés quand de l'oxygène est ajouté au mélange CO-N_2. Ce résultat explique au moins en partie l'effet favorable de ce gaz sur l'émission laser, effet que nous avons aussi attribué à un "empoisonnement" des parois vis à vis de la désexcitation vibrationnelle.

Utilisation de la théorie de Treanor :

Il ne fait donc pas de doute que pour les bas niveaux de vibration les théories "classiques" ne s'appliquent pas, et qu'à cause des échanges V-V une distribution quasi-stationnaire s'établit très rapidement qui surpeuple par rapport à une distribution de Boltzmann définie par la température θ les niveaux v'> 1. Les courbes représentées sur les figures 3 et 6 montrent bien que cet effet se prolonge en partie jusqu'à des niveaux v' $\sim$ 12. Nous avons comparé sur la figure 7 la courbe théorique de Treanor, et les résultats obtenus dans nos mesures (conditions expérimentales 1).

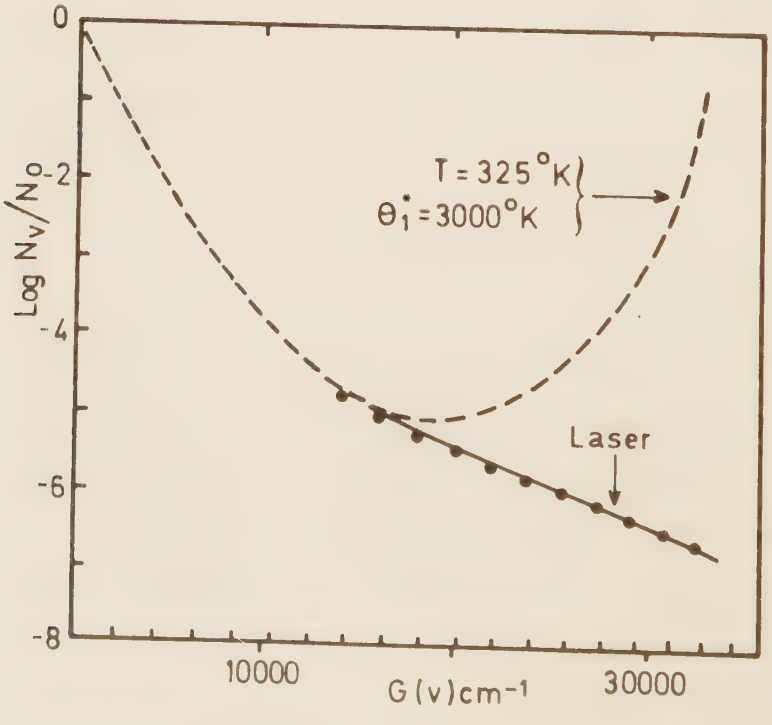


Figure - 7 -

La courbe théorique et la courbe expérimentale sont en prolongement l'une de l'autre de part et d'autre du niveau v' = 7, et θ_1^* a été choisi de façon que ces deux courbes aient la même pente au point de raccordement. La valeur de θ_1^* , 3000 °K est compatible avec les résultats de la vibroluminescence comme nous l'avons vu plus haut. Nous avons prolongé sur cette figure la courbe théorique de Treanor au delà de v' = 7 ; elle remonte pour v' > 10, alors que nos résultats expérimentaux montrent que Log $\frac{N_v}{N_o}$ décroît avec v'

Nous avons reporté sur la figure 8 nos points expérimentaux

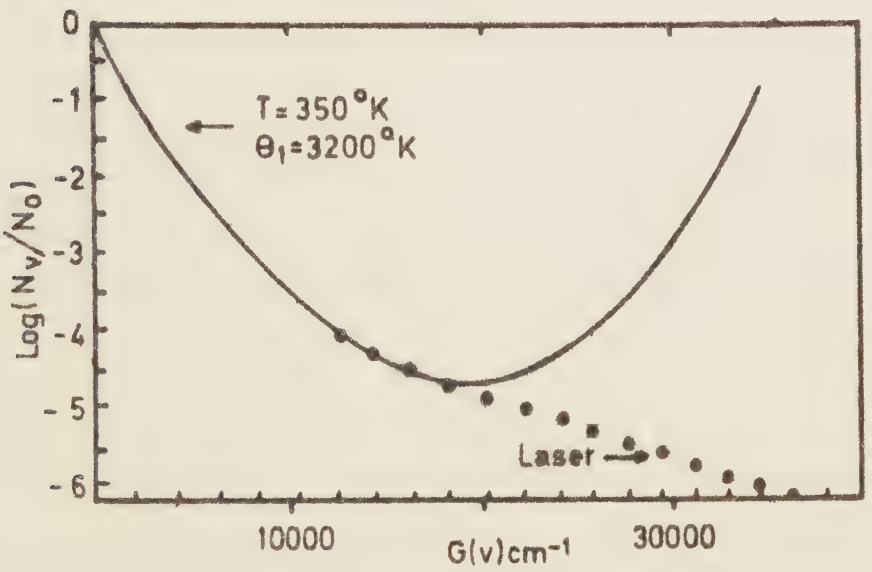


Figure - 8 -

(conditions 2) et la courbe de Treanor s'ajustant le mieux à ces résultats. Cette courbe correspond à une valeur de θ_1 = 3200 °K (pour T = 350 °K). Cette valeur est plus grande que la précédente, mais les conditions expérimentales sont très différentes (débit de pompage 4 fois plus grand) ; elle est semblable à celles données par les expériences

de vibroluminescence. Notons que dans notre cas nous mesurons les populations vibrationnelles dans tout le tube ; dans les expériences de vibroluminescence les populations sont mesurées près de la zone de mélange de CO et N_2.

On peut remarquer que comme dans les conditions 1, les populations mesurées sont plus faibles que celles calculées, à partir de v = 12, ce qui s'explique par les processus de désexcitation.

Nous n'observons donc pas d'inversion totale de population comme le laisserait prévoir la courbe théorique, et celà s'interprété bien si l'on fait intervenir les considérations développées par Bray [III,8] citées plus haut : La désexcitation des molécules de CO par le processus V-T devient de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on s'élève dans les niveaux vibrationnels, et vient entrer en compétition avec les échanges V-V qui deviennent de moins en moins déterminants pour l'établissement de l'équilibre des populations de ces niveaux. La répartition des populations pour v' grand tend alors vers une distribution Boltzmanienne correspondant à la température de translation.

Nous allons résumer à partir des résultats que nous avons montrés le mécanisme que nous proposons pour expliquer l'émission laser de CO.

L'azote est excité dans la décharge en un certain nombre d'espèces, dont nous retiendrons les molécules à l'état électronique fondamental $X\,^1\Sigma_g^+$ vibrationnellement excitées, et les atomes N à l'état fondamental ^4S. Le rôle de ces derniers, qui interviennent dans la formation de CN sera examiné en détail plus loin. Les molécules d'azote N_2 sont portées dans différents niveaux de vibration, et la réaction d'échange :

$$(3)\quad N_2(v') + N_2(v'') \rightleftarrows N_2(v'-1) + N_2(v''+1)$$

établit très rapidement une distribution quasi-stationnaire : pour les bas niveaux la réaction est très rapide car $v' \neq v''$ et les échanges sont quasi-résonants, ils seraient résonants si les molécules étaient des

oscillateurs harmoniques. On obtient donc une distribution de Treanor pour ces bas niveaux. Pour les niveaux élevés, les processus V-T entre les molécules d'azote elles-mêmes, avec les molécules CO, CN, O_2 et les autres espèces moléculaires présentes dans le tube, et le processus de désexcitation sur les parois, entrent en compétition avec la réaction (3) et on a une distribution qui doit être bien représentée par des courbes du type de celles montrées sur les figures 7 et 8.

L'azote a atteint cette distribution quand il est mélangé à l'oxyde de carbone car l'orifice d'arrivée de celui-ci se trouve à environ 5 cm de la décharge. Or nous avons mesuré la vitesse d'écoulement dans le tube : elle est de l'ordre de 35 m/s dans les conditions 2. Nous avons fait cette mesure en plaçant deux photomultiplicateurs le long du tube à 1 m de distance l'un de l'autre. En éteignant brusquement la décharge, nous avons mesuré avec un oscilloscope le temps séparant les deux signaux reçus par les photomultiplicateurs. On trouve que les deux gaz se mélangent au moins 1 msec après l'excitation, ce qui est beaucoup plus grand que la constante de vitesse de la réaction (3).

Par la réaction :

$$(4) \qquad N_2\ (v) + CO\ (v') \rightarrow N_2\ (v-1) + CO\ (v'+1)$$

l'oxyde de carbone qui est initialement à l'équilibre de Boltzmann à la température T de translation, s'excite vibrationnellement aux dépends de l'azote. Cette réaction est très rapide pour les tout premiers niveaux, puisque pour v = 1 et v' = 0, la différence d'énergie est de 188 cm^{-1} : on n'est pas loin de la résonance. L'oxyde de carbone "prend" l'énergie vibrationnelle de l'azote, et les expériences de vibroluminescence citées plus haut ont montré que l'énergie vibrationnelle W emmagasinée dans les bas niveaux de CO augmente suivant :

$$W = W_{eq} \left[1 - \exp (- kpt) \right]$$

avec k = 1370 $torr^{-1}\ s^{-1}$ et p = pression totale.

Par la réaction d'échange :

(5) $CO\ (v') + CO\ (v'') \longrightarrow CO\ (v'-1) + CO\ (v''+1)$

l'excitation gagne les niveaux supérieurs, et on obtient une distribution de Treanor corrigée par les processus de désexcitation.

L'équation :

$$(1)\quad \frac{E_1(N_2)}{\theta_1(N_2)} - \frac{E_1(CO)}{\theta_1(CO)} = \frac{E_1(N_2) - E_1(CO)}{T}$$

(voir chapitre III, equation 11) permet de calculer pour :

$\theta_1(CO) = 3000\ °K$ un $\theta_1(N_2) = 1860\ °K$ (montage 1) et pour

$\theta_1(CO) = 2200\ °K$ un $\theta_1(N_2) = 1540\ °K$ (montage 2)

On voit que l'azote est plus "froid" que l'oxyde de carbone, et on peut avoir une estimation de la température θ_1' qu'avait N_2 avant de se mélanger à CO, si l'on fait l'hypothèse que toute l'énergie vibrationnelle qu'il possède après excitation par la décharge est partagée avec CO sans pertes. Si l'on suppose les oscillateurs harmoniques, comme le rapport des concentrations $\frac{CO}{N_2} \sim 0{,}06$, le partage de l'énergie s'écrit :

$$\left[1 - \exp + \frac{h\nu\ (N_2)}{k\theta_1\ (N_2)}\right]^{-1} + 0{,}06 \left[1 - \exp + \frac{h\nu\ (CO)}{k\theta_1\ (CO)}\right]^{-1}$$

$$= \left[1 - \exp + \frac{h\nu\ (N_2)}{k\theta_1'\ (N_2)}\right]^{-1}$$

le paramètre θ_1' représente la température vibrationnelle du niveau $v = 1$ de N_2 avant le mélange avec CO. On trouve $\theta_1' = 1640\ °K$ en prenant les résultats des conditions expérimentales (2) :
$\theta\ (N_2) = 1540\ °K$ et $\theta\ (CO) = 2200\ °K$. On constate que l'azote s'est refroidi.

Travaux de Caledonia et coll :

Brau, Caledonia et Center [III,10] utilisant une méthode de Monte-Carlo, ont intégré numériquement le système d'équations fondamentales de la relaxation de $CO^{\ddagger}$ pour reproduire théoriquement nos résultats expérimentaux (montage 1) Leurs calculs montreraient que la désexcitation radiative est seule efficace pour expliquer dans nos résultats la déviation par rapport à une distribution vibrationnelle de Treanor mais cette conclusion est peu satisfaisante car la désexcitation par échange V-T intervient certainement aux pressions de quelques torrs où le laser fonctionne.

Aussi le travail a-t-il été repris par Caledonia et Center [III,10b] qui étudient la relaxation de $CO^{\ddagger}$ pur, et celle de CO excité par $N_2^{\ddagger}$. Les probabilités P_{V-T} sont calculées d'après l'équation semi-empirique donnée par Millikan et White [3] pour $P_1 \rightarrow 0$, appliquée aux niveaux supérieurs avec la théorie de S.S.H. [III,2] mais en tenant compte de l'anharmonicité. Les probabilités V-V sont calculées en utilisant la théorie de Sharma-Brau [III,12,13] pour les collisions résonantes (faisant intervenir les forces d'interaction à longue distance) et la théorie de Rapp [III,5] pour les collisions non résonantes.

Leurs calculs montrent que pour $CO^{\ddagger}$ pur, la courbe des populations vibrationnelles décroît à partir du minimum de la courbe de Treanor, à cause de la désexcitation V-T, et que la désexcitation radiative ne commence à être prédominante que pour des pressions de CO très faibles (inférieures à 0,1 torr).

Le calcul fait pour le mélange $CO\text{-}N_2^{\ddagger}$ pose comme hypothèse que le paramètre θ_1^* (CO) = 2700 °K. Caledonia et Center en déduisent par la formule (1) un paramètre θ_1^* (N_2) = 1700 °K, ce qui leur fait admettre qu'à cette température, la distribution vibrationnelle de N_2 est proche d'une distribution de Boltzmann à T = 1700 °K : alors 99 % des molécules et 92 % des quanta de vibration sont dans les trois

premiers niveaux ; les hauts niveaux de CO sont un peu moins peuplés que dans le cas de $CO^{\ddagger}$ pur.

La comparaison entre les calculs théoriques et nos résultats expérimentaux (conditions II a) est montrée sur la figure 9.

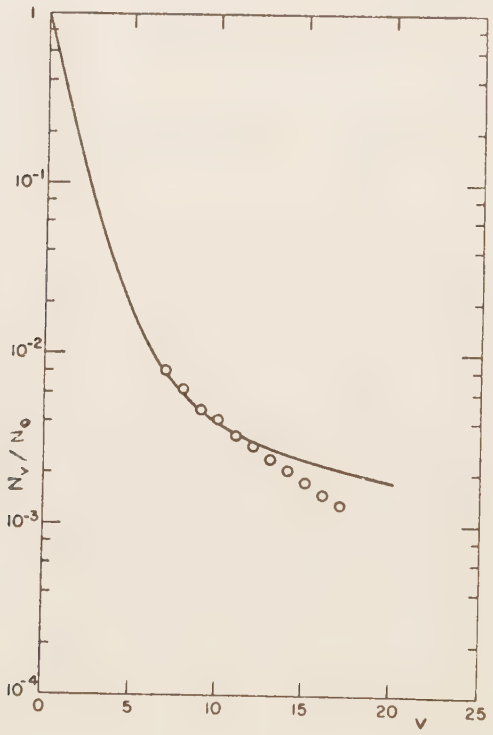


Figure - 9 -

N_V/N_O en fonction de v d'après (III,10b)

(o) nos points expérimentaux.

Caledonia et Center proposent d'expliquer l'écart observé à partir de v = 13 entre leurs calculs et nos points expérimentaux par l'intervention de l'oxygène qui désexciterait les hauts niveaux de CO (qui sont en résonance avec v = 0 et v = 1 de O_2). Ils pensent ainsi que leurs populations sont surestimées à cause d'une trop faible valeur de leurs probabilités P_{V-T} . Nous pouvons ajouter à ces considérations l'influence désexcitante du radical CN.

En effet, comme nous le verrons dans le chapitre VI, CN est formé dans le laser à $CO-N_2$ par action des atomes d'azote sur CO^+ par la réaction :

$$N + CO^+ \ (v > 13) \rightarrow CN + O$$

Cette réaction tend donc à désexciter les hauts niveaux de vibration de CO. De plus, CN est excité à son tour par N_2^+ suivant la réaction :

$$CN + N_2^+ \ (v > 4) \rightarrow CN^* + N_2$$

et cette réaction abaisse la température de vibration de N_2^+, donc celle de CO (cf. chapitre VI). Enfin, les résultats obtenus par Legay-Sommaire [I,35] dans deux séries d'expériences de vibroluminescence effectuées avec et sans oxygène (figures 10 et 11) montrent qu'en l'absence d'O_2, une désexcitation intervient : celle-ci peut s'expliquer par l'absence de l'effet protecteur de O_2 sur les parois vis à vis de la désexcitation vibrationnelle ; mais l'oxygène a aussi pour rôle de détruire CN par la réaction inverse de

$$CN + O \rightarrow CO + N$$

et l'absence d'O_2 favorise la présence de CN. Rappelons que O_2 est envoyé avec l'azote dans la décharge, et est donc partiellement dissocié. Ce gaz aurait donc deux effets contraires, un effet de désexcitation de CO par échange V-V, un effet favorable à l'excitation de CO^+ par destruction de CN.

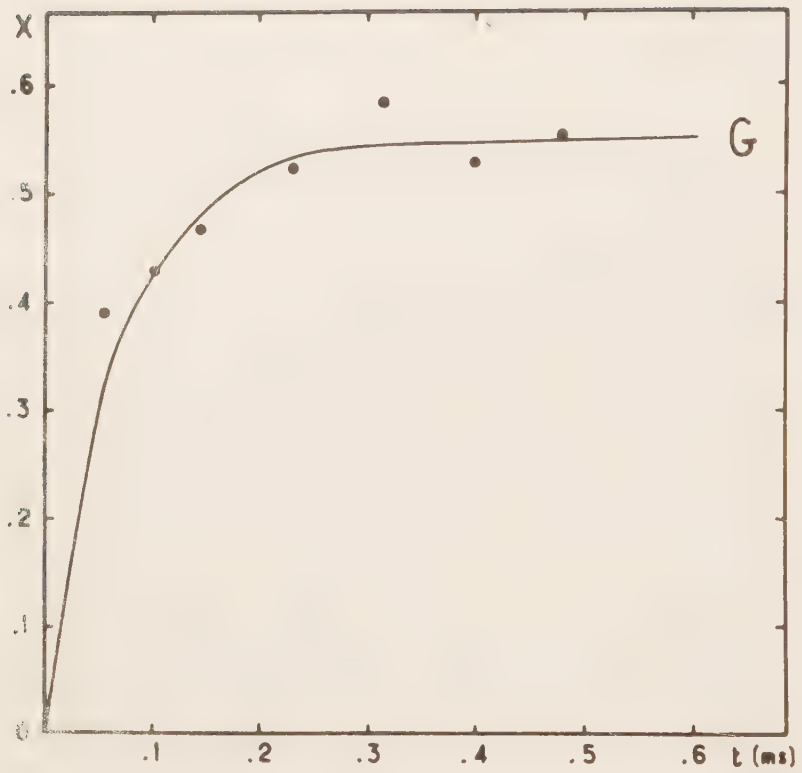


Figure -10-

Nombre de quanta vibrationnels X par molécule de CO en fonction du temps (réf. 1) :
expérience avec O_2

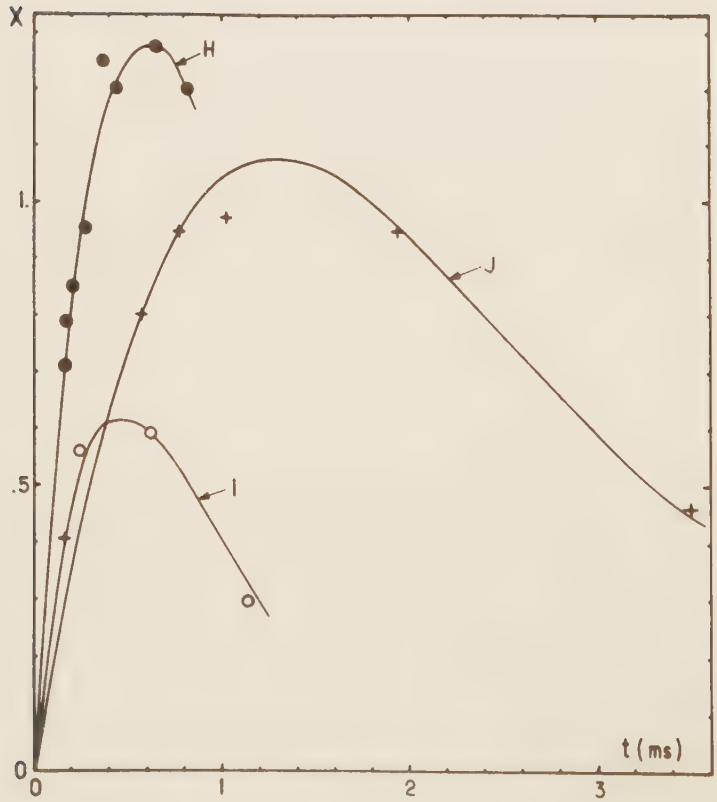


Figure -11-

id.
expérience sans O_2

B I B L I O G R A P H I E

1 - LEGAY-SOMMAIRE N. et LEGAY F. Can. J. Phys. 48, 1966 (1970)

2 - LEGAY F., LEGAY-SOMMAIRE N. et TAIEB G.
Can. J. Phys. 48, 1 949 (1970)

3 - HOCHARD-DEMOLLIERE L. J. Phys. 27, 341 (1966)

4 - CHEDIN A. et CILHA Z. Cah. Phys. 21, 129 (1967)

C H A P I T R E V

MESURE DU TEMPS DE RELAXATION ROTATIONNELLE DE CO

INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats préliminaires de mesures du temps de relaxation rotationnelle de CO ; une publication plus complète, en collaboration avec F. Legay, est en cours.

I. PRINCIPE DE LA METHODE :

La cavité laser est accordée simultanément sur deux transitions originaires de niveaux vibrationnels différents d'une unité ; la transition du bas est déclenchée par un miroir tournant, et on observe la perturbation créée ainsi sur l'autre transition fonctionnant en continu. La perturbation apparaît avec un retard qui dépend du décalage entre le niveau J d'arrivée de la raie continue et le niveau J_0 de la raie déclenchée. De cette dépendance on peut estimer le temps de relaxation rotationnel de CO (voir fig. 1).

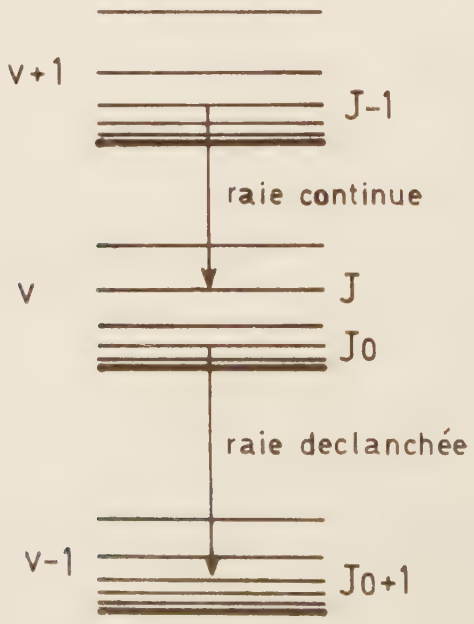


Figure - 1 -

II. MONTAGE EXPERIMENTAL (voir fig. 2)

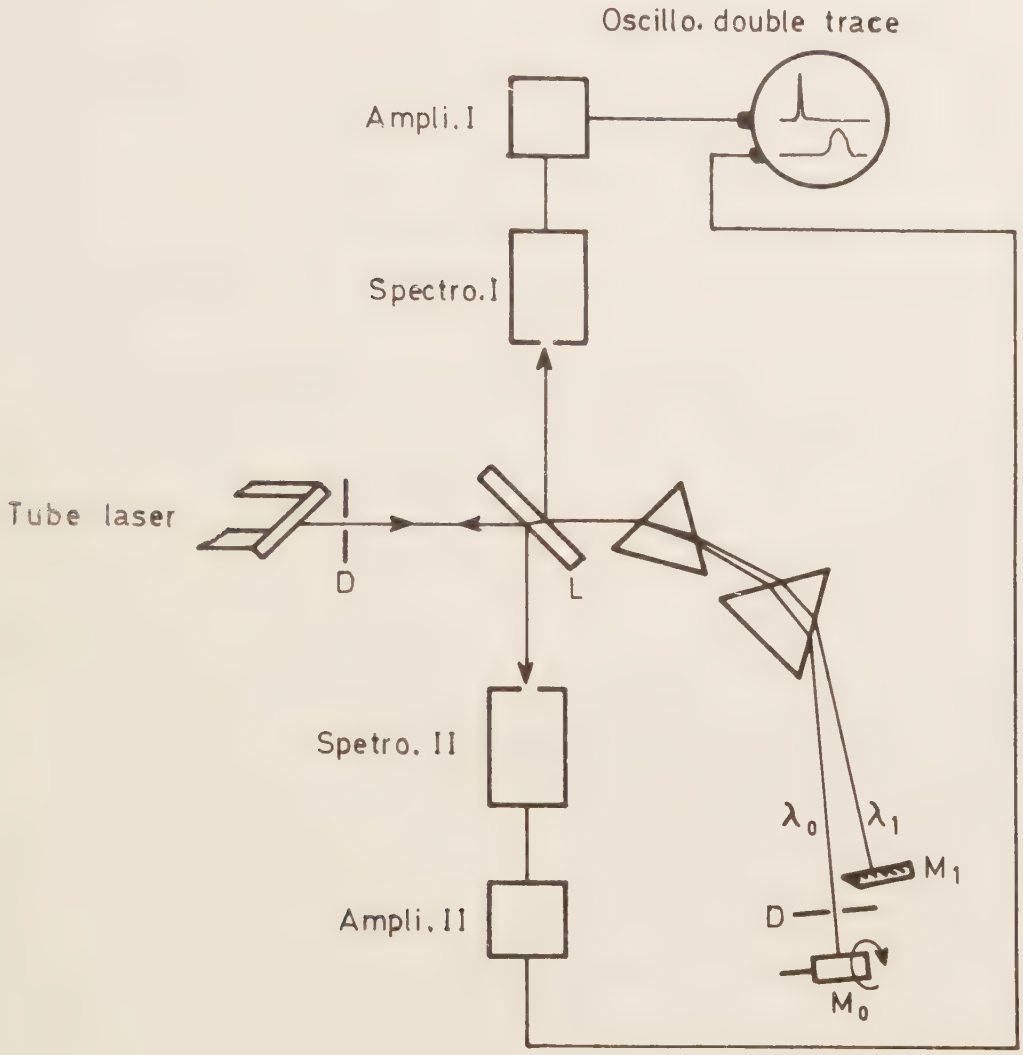


Figure - 2 -

Deux prismes sont insérés dans la cavité comme dans le montage 2 du chapitre II. Le miroir M_0 déclenche la transition de longueur d'onde λ_0, et le miroir M_1 permet au laser de fonctionner en continu sur la longueur d'onde λ_1. La lame extractrice L envoie une partie du faisceau dans deux monochromateurs : le monochromateur I (Huet M 25), réglé sur λ_0, est équipé d'un détecteur IR rapide (S.A.T.) refroidi à l'azote liquide ; le monochromateur II ("Spex") réglé sur λ_1 est équipé d'un

détecteur IR Ge-Au (C.S.F.). Les signaux des deux détecteurs amplifiés sont envoyés sur un oscilloscope double trace (Tektronix 555), la trace du haut (correspondant à λ_0) déclenchant celle du bas (correspondant à λ_1).

Deux difficultés expérimentales se sont présentées. Tout d'abord le jeu de deux prismes n'est pas assez dispersif pour séparer certaines transitions voisines en énergie ; nous avons utilisé deux diaphragmes D qui, en diminuant le gain des raies parasites, ont permis de les faire disparaître. Ensuite le signal provenant du détecteur I est déformé par la chaîne d'amplification et la perturbation est élargie dans le temps.

L'oscillogramme montre un exemple du phénomène observé.

II. MODELE UTILISE :

1. Hypothèses

L'impulsion due au déclenchement de la raie λ_0 introduit une perturbation dans les populations des niveaux correspondants, qui se propage par collisions dans les niveaux voisins ; lorsque la perturbation atteint le niveau d'arrivée J de la transition (1) qui est émise en continu, on observe une impulsion sur celle-ci.

Deux processus de diffusion ont lieu simultanément

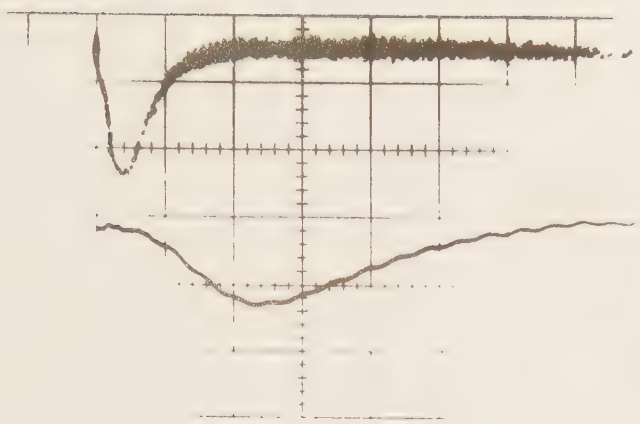
1) une diffusion rapide sur les niveaux de rotation appartenant au même état de vibration que le niveau perturbé,

2) une diffusion plus lente sur les niveaux de vibration.

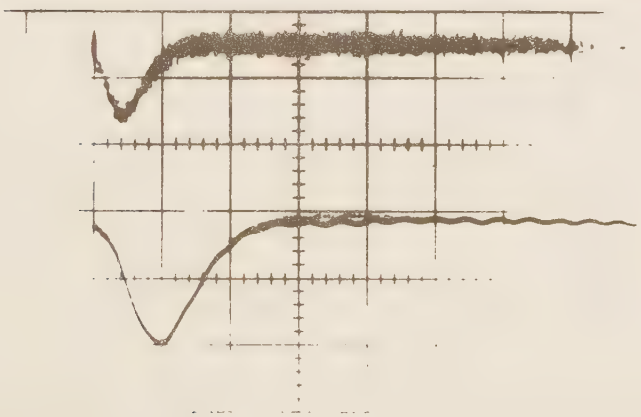
La différence entre ces vitesses de diffusion provient du fait que les temps de relaxation vibrationnelle sont beaucoup plus grands que les temps de relaxation rotationnelle. Il est donc possible de traiter ces deux processus de façon indépendante.

On suppose que les échanges rotation - translation se font suivant les seules règles de sélection $\Delta J = \pm 1$, $\Delta J = \pm 2$, et que les vitesses de transfert ne varient pas avec J.

On néglige l'influence de l'effet laser continu sur l'équilibre des populations considérées.



Perturbation observée sur la raie P_{21} (v'=14--v"=13) (trace inférieure), quand la raie P_{13} (v'=13 v"=12) est déclenchée (trace supérieure)



Raie déclenchée P_{13} (v'=13 v"=12) :

-trace supérieure: signal provenant du monochromateur I

-trace inférieure : signal provenant du monochromateur II , montrant l'élargissement dû à la chaine d'amplification

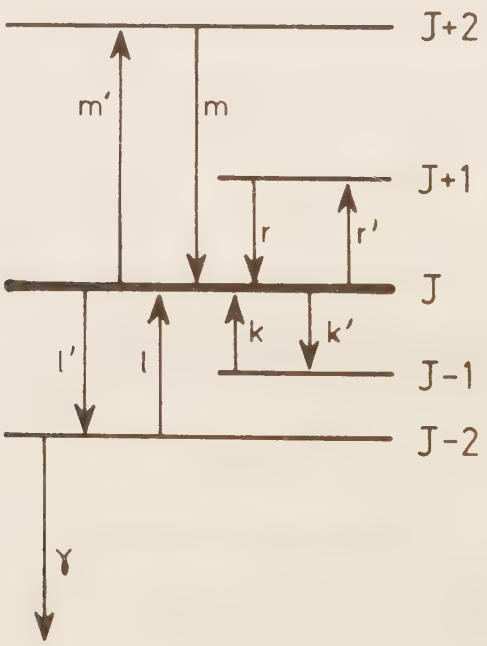
2. Equation d'évolution

En désignant par N_J la population d'un niveau de vibration-rotation (v,J) on a :

$$(1) \quad \frac{dN_J}{dt} = l\,N_{J-2} + k\,N_{J-1} - (s+\gamma)\,N_J + r\,N_{J+1} + m\,N_{J+2}$$

$s=r'+l'+k'+m'$ désigne le coefficient de dépeuplement du niveau N_J ,

k,l,r et m désignent les coefficients de peuplement de N_J à partir des niveaux J-1 , J-2 , J+1 , J+2 (voir figure 3) .



γ est un coefficient introduit pour tenir compte de la relaxation vibrationnelle de l'ensemble des niveaux de vibration-rotation .

Le principe du bilan détaillé permet d'écrire :

$k = k' \exp(-2\,B\,J\,hc/kT)$

$r = r' \exp(2\,B(J+1)\,hc/kT)$

$m = m' \exp(2\,B(2J+3)\,hc/kT)$

$l = l' \exp(-2B(2J-1)\,hc/kT)$

T la température de rotation est d'environ 350°K ,

B la constante rotationnelle du niveau de vibration considéré est d'environ 1,98 cm^{-1}.

Dans ces conditions $\exp(2\,B\,hc/kT)$ ($\sim 1{,}016$) peut être négligé.

Comme nous avons supposé :

$r = k'$, $m = l'$, $k = r'$ et $l = m'$,

on peut écrire avec une bonne approximation :

$$s \tilde{=} k + r + l + m$$

$$k \tilde{=} r \exp(- 2\,B\,J\,hc/kT)$$

$$m \tilde{=} l \exp(2\,B\,(2J+3)\,hc/kT)$$

On pose par ailleurs $\alpha = (m/r)$, pour pouvoir distinguer le cas où un seul quantum est échangé ($\Delta J = \pm 1$ $\alpha = 0$) , du cas où un ou deux quanta peuvent être échangés avec la même probabilité ($\Delta J = \pm 1$, $\Delta J = \pm 2$ $\alpha = 1$) .

En désignant par N_J° la population du niveau J avant le déclenchement de la raie , et N_J cette population 'perturbée' , on pose :

$$x_J = N_J - N_J^\circ$$

On introduit la variable réduite $u = s\,t$, et l'équation s'écrit :

$$(2) \qquad \frac{dx_J}{du} = \left\{ 1 + \exp(-2BJhc/kT) + \alpha \left\{ 1 + \exp\left[-2B(2J+1)hc/kT \right] \right\} \right\}^{-1}$$

$$\times \left\{ \alpha \exp\left[-2B(2J+1)hc/kT\right] x_{J-2} + \exp(-2BJhc/kT)\, x_{J-1} \right.$$

$$\left. -(1+\gamma/s)\, x_J + x_{J+1} + \alpha\, x_{J+2} \right\}$$

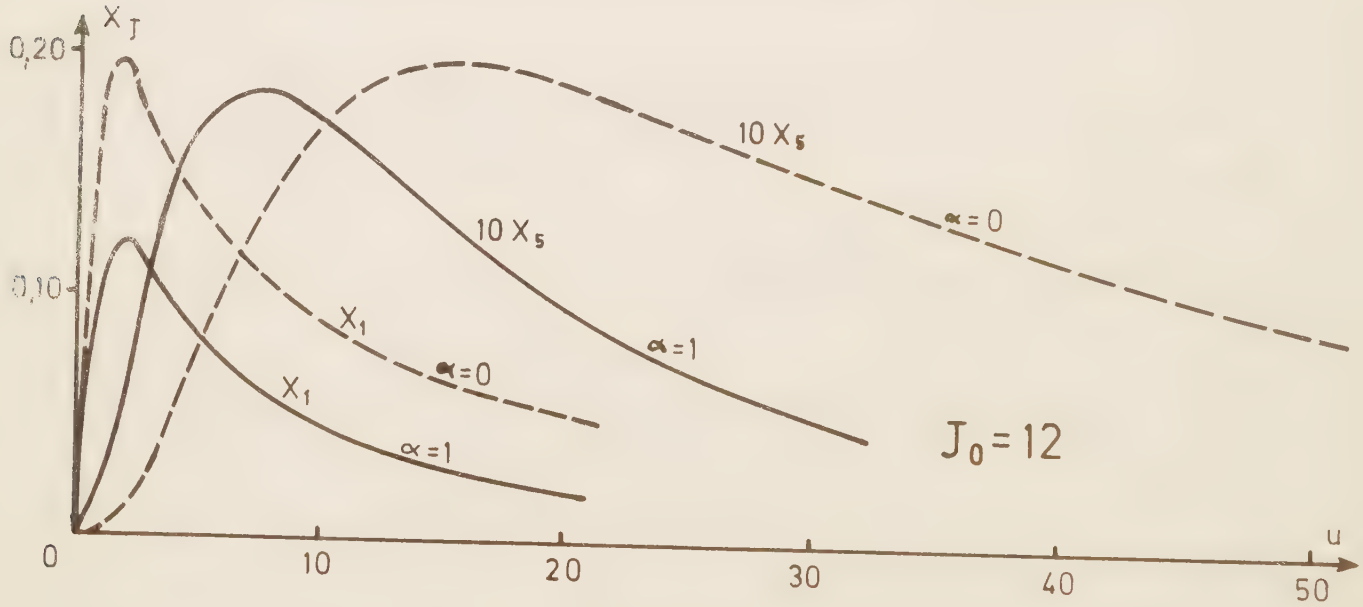
En désignant par N_J° la population du niveau supérieur de la transition déclenchée , on peut supposer que cette population est ramenée à sa valeur initiale en un temps très court par l'impulsion laser , qui dure environ $1\ \mu s$, et assimiler la variation de N_J° à une fonction échelon .

A t=0 , instant de déclenchement du laser , on a donc :

$x_{J_o}(u=0) = \Delta$; $x_J(u=0) = 0$ pour $J \neq J_o$

IV. RESULTATS :

L'équation (2) a été résolue numériquement par N.Legay Sommaire en utilisant la méthode de Runge-Kutta , pour $\alpha=0$, $(\gamma/s) = 0,013$ et pour $\alpha = 1$, $(\gamma/s) = 0,030$, avec les valeurs de J et de J_o utilisées dans les expériences .Les valeurs choisies pour le coefficient γ/s sont basées sur des résultats obtenus par la même méthode expérimentale dans l'étude des transfert V - V , dont les résultats seront publiés .



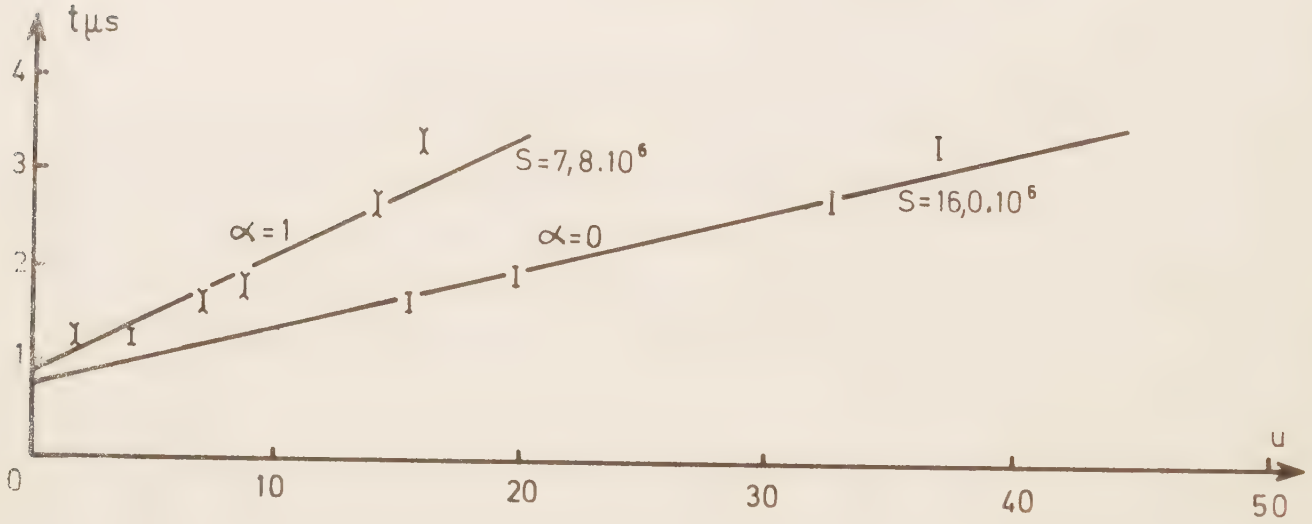
La figure 4 montre le résultat du calcul de l'évolution de x_J en fonction de u , pour quelques valeurs de J .Les valeurs correspondant à x_{17} ont été multipliées par 10 pour une meilleure détermination de u_{Max} .On peut constater, en comparant les courbes obtenues pour $\alpha = 0$ et pour $\alpha = 1$, que la perturbation se propage plus vite pour $\alpha = 1$, ce qui est à prévoir puisque les échanges permis sont plus nombreux dans ce cas .

Pour déterminer la constante s , on a mesuré sur les oscillogrammes les retards observés entre la raie déclenchée et la perturbation (en prenant la distance entre les maxima des deux impulsions) , et avons

TABLEAU I

Raies déclenchées				Raies continues				retards	Pression totale
v'	v"	J'	J"	v'	v"	J'	J"	µs	3,8 torr
13	12	12	13	14	13	13	14	1,25	
						16	17	1,60	
						17	18	1,80	
						20	21	2,65	
						21	22	3,30	

reporté ces retards en fonction de u_{Max} . La figure 5 montre les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales du Tableau I.



On a pour p = 3,8 torr

$\alpha = 0$ $\quad s = 16,0 \ 10^6/s$

$\alpha = 1$ $\quad s = 7,8 \ 10^6/s$

les valeurs expérimentales montreraient une diminution de s avec J, comme on peut le voir sur les courbes de la figure 5.

De $p\tau = \frac{p}{s}$, on déduit :

$\tau = 0,24 \ 10^{-6}$ s.torr $\quad$ pour $\alpha = 0$

$\tau = 0,49 \ 10^{-6}$ s.torr $\quad$ pour $\alpha = 1$

Si Z_o représente le nombre de collisions nécessaires pour désexciter le niveau J, on a :

$Z_o = \frac{\tau}{\tau_c}$ $\quad$ τ_c temps moyen séparant deux collisions vaut 116 ns à 350 °K et à 1 torr (cf. chapitre III)

on trouve : $\quad Z_o = 2,05$ $\quad$ pour $\alpha = 0$

$Z_o = 4,2$ $\quad$ pour $\alpha = 1$

V. DISCUSSION :

On peut constater que les résultats obtenus sont différents, suivant qu'on choisit $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$. Dans le premier cas le retard croît presque linéairement avec $J - J_o$; dans le deuxième cas ce retard est le même pour $J = J_o + 1$ et $J = J_o + 2$, puis croît presque linéairement pour $J > J_o + 2$. Des résultats expérimentaux que nous ne publions pas ici feraient plutôt conclure en faveur du cas $\alpha = 1$ (transitions à 1 et 2 quanta), mais à cause de l'imprécision des mesures, on ne peut avoir de certitude ; ces résultats montrent cependant qu'on peut écarter le cas des transitions où ΔJ est supérieur à 2.

La valeur obtenue pour Z_o est en accord avec les résultats fournis par d'autres méthodes. Une des données les plus sûres est probablement celle de Malinauskas et coll.* obtenus par transpiration thermique. Les auteurs trouvent :

à 504 °K pour CO pur : $Z = 1,30$

pour N_2 pur : $Z = 5,97$

Dans notre cas la relaxation de CO est essentiellement due aux collisions CO-N_2, à cause de la très faible concentration de l'oxyde de carbone. Les résultats sont tout à fait comparables.

* A.P. Malinauskas, J.W. Gooch Jr., B.K. Annis, and R.E. Fuson, J. Chem. Phys., 53, 1317 (1970).

CHAPITRE VI

ETUDE DU COUPLAGE ENTRE L'EMISSION DE CO^{+} ET L'EMISSION DE CN^{*}

Comme nous le mentionnons dans notre introduction, le tube laser émet pendant son fonctionnement une luminescence visible blanchâtre, différente de la luminescence jaune de l'azote activé que nous observons en l'absence d'oxyde de carbone. L'étude de cette émission dans le visible n'aurait pas présenté pour nous d'intérêt particulier si nous n'avions pas remarqué qu'en empêchant le phénomène laser de se produire en masquant le miroir libre M_2, la lumière émise par le tube devenait nettement plus intense. On pouvait conclure que cette émission était couplée avec celle de CO dans l'infrarouge, et qu'elle n'était donc pas indépendante des phénomènes donnant naissance à l'émission laser.

Nous avons procédé en trois étapes à l'étude de ce phénomène : dans un premier temps nous avons enregistré à l'aide d'un spectrographe les spectres visibles et ultraviolet émis par le tube. Nous avons ensuite repéré par une méthode de détection synchrone celles de ces émissions qui étaient couplées avec le phénomène laser. Enfin dans un troisième temps nous avons étudié de près le couplage existant entre les deux émissions, visible et infrarouge, en suivant à l'aide d'un oscilloscope et d'un intégrateur à porte leur décroissance simultanée quand la cavité laser est modulée et avons déduit de ces mesures une interprétation du phénomène.

I. ETUDE DE LA LUMINESCENCE VISIBLE ET ULTRAVIOLETTE DU TUBE

a) Montage :

Nous nous sommes servis de deux spectrographes, un Huet type UV 24 à prisme, et le monochromateur Spex : celui-ci peut aussi être utilisé comme spectrographe par le simple jeu d'un miroir plan qui, placé avant la fente de sortie à 45° de l'axe optique, renvoie la lumière sur un porte-plaque placé sur le dessus de l'appareil ; le réseau utilisé alors est soit un réseau Bausch et Lomb à 600 t/mm donnant une dispersion de 20 Å/mm, soit un réseau Bausch et Lomb à 1 200 t/mm donnant une dispersion de 10 Å/mm. Les plaques utilisées sont des Ilford HP_3 ou Zenith Astronomical, des plaques Kodak II L ou IZ, ou des polaroïd plan-film 3 000 ASA. Les spectres de référence ont été pris à l'aide d'un arc au fer, d'une cathode creuse (fer dans une atmosphère de néon), ou d'une lampe à néon. Les temps de pose varient de 1' à 60', les fentes sont ouvertes de 1 à 20 microns.

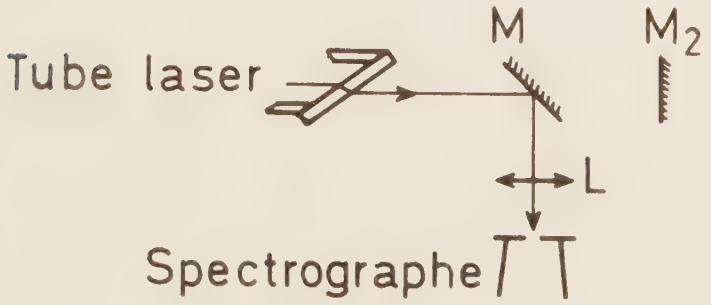


Figure - 1 -

Le montage est montré sur la figure 1 :
un miroir plan M est avancé dans la cavité de façon à masquer le miroir M_2, et, placé à 45° de l'axe du tube, renvoie la lumière émise par celui-ci dans le spectrographe avec l'aide d'une lentille L ; celle-ci (en quartz, de focale 20 cm) conjugue un point situé à environ 20 cm de la fenêtre dans le tube avec la fente du spectrographe. La distance focale est choisie pour adapter le faisceau à l'ouverture du spectrographe. Des spectres ont été pris sans lentille, ils sont moins intenses, et montrent un renforcement relatif des systèmes de l'azote.

b) Systèmes observés :

Nous avons observé les émissions suivantes :

- 1er système positif de l'azote
- 2ème système positif de l'azote
- 1er système négatif de l'azote
- les systèmes β et γ de NO
- un certain nombre de raies d'émission de Ni I
- la raie 2537 Å du mercure
- les systèmes violet et rouge de CN.

1. 1er système positif de l'azote $B_3\Pi_g \longrightarrow A^3\Sigma_u^+$ (5 000 Å - 25 000 Å)

Sa présence caractérise la luminescence de Lewis Rayleigh, qui apparaît bien dans le tube et même jusqu'à la pompe quand CO n'est pas ajouté à l'azote.

- L'addition d'oxygène à l'azote ne modifie pas l'apparence du spectre ni son intensité.
- L'addition de CO à l'azote fait apparaître dans la même région spectrale le système rouge de CN, qui par son intensité masque en grande partie le 1er positif. Cependant quand les spectres sont photographiés sans la lentille L, le 1er positif apparaît tout seul légèrement affaibli en présence de CO, ce qui montre que le radical CN émet plus loin dans le tube, puisque les spectres enregistrés alors sans lentille correspondent aux espèces situées près de la décharge.

2. 2ème système positif de l'azote $C^3\Pi_u \longrightarrow B^3\Pi_g$ (2 800 Å - 5 450 Å)

Le tableau I montre les bandes observées. L'apparition de ce système est insensible à la présence d'oxygène ou à celle d'oxyde de carbone. Elle est probablement due à la post-luminescence rose présente dans le tube un peu après la décharge.

3. 1er système négatif de N_2^+ $B^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_u^+$ (2 900 Å - 5 900 Å)

Le tableau I montre les bandes observées. L'origine de l'apparition de ce système est certainement due à la présence du P.A. (Beale et Broida [I,14], Innes et Oldenberg [1], Oldenberg [2], Broida

TABLEAU I

- N_2 -

2ème positif de l'azote ($C^3\Pi_u$ - $B^3\Pi_g$)

v' \ v"	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	×	×	×	×					
1	×	×	×	×					
2	×	×	×	×	×	×	×		
3	×	×	×	×		×	×	×	
4		×	×	×	×		×	×	×

1er négatif ($B^2\Sigma$ - $X^2\Sigma$)

v' \ v"	0	1	2	3	4	5
0	×	×				
1	×	×	×			
2		×	×			
3		×	×	×		
4			×			

TABLEAU II

- NO -

Système β $B^2\Pi$ - $X^2\Pi$

v' \ v"	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0					×	×	×	×	×	×		
1					×	×	×	×			×	×
2				×	×	×	×		×	×		
3				×	×				×			
4											×	

Système γ $A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$

v' \ v"	0	1	2	3	4
0		×	×	×	×
1					×

et Tanaka [3], Young [4]), et peut-être à la présence d'autres post-luminescences [1]. Nous avons remarqué l'affaiblissement très prononcé de ce système quand de l'oxygène est ajouté à l'azote (Beale et Broida [I,14], Brocklehurst et Duckworth [5]).

Remarques

- Nous n'observons pas de bandes du système Vegard-Kaplan ($A^3\Sigma_u^+ \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$). Ce système dû à une transition interdite est très faible en intensité et s'observe dans des conditions particulières.

- Nous n'observons pas d'émissions dues à l'azote atomique.

4. Système β de NO $B^2\Pi \longrightarrow X^2\Pi$ (2 018 Å - 5 270 Å)

Système γ de NO $A^2\Sigma^+ \longrightarrow X^2\Pi$ (1 956 Å - 3 458,5 Å)

Ces deux systèmes apparaissent fortement avec le montage 1 (pompe de 25 m^3) quand des traces d'oxygène sont ajoutées à l'azote. Si on additionne de l'oxyde de carbone au mélange, ils disparaissent si on photographie les spectres sans la lentille L, mais si la lentille est utilisée, le système β apparaît très faiblement. Le tableau II montre les bandes que nous avons observées.

Un très grand nombre d'auteurs ont détecté l'émission des systèmes β et γ de NO quand des traces d'oxygène sont ajoutées à l'azote activé. Citons entre beaucoup d'autres Strutt [6], Tanaka [7], Young [4], Young et Sharpless [8], Campbell et Thrush [9]. L'origine généralement admise de l'émission de NO est la réaction

(1) $N(^4S) + O + M \longrightarrow NO^* + M$

$NO^* \longrightarrow NO + h\upsilon$

Comme nous verrons plus loin que les atomes d'azote créés dans la décharge réagissent avec CO, il n'est pas étonnant que l'émission de NO diminue fortement en intensité quand de l'oxyde de carbone est ajouté au mélange $N_2 + O_2$ puisque cette réaction entre en compétition avec la réaction (1).

5. Emission du nickel

Nous avons enregistré des raies d'émission du nickel dans le mélange $N_2 + O_2 + CO$, dans deux régions spectrales voisines ; dans deux régions spectrales : 2900-3100 Å et 3400-3600 Å . L'émission de Ni I est considérablement renforcée si on n'ajoute pas d'oxygène au mélange N_2 - CO, mais aucune raie nouvelle n'apparaît. Nous avons traité le problème au chapitre II ; rappelons que nous attribuons cette émission à la décomposition par l'azote activé du $Ni(CO)_4$ contenu dans les bouteilles et les manomètres à oxyde de carbone où il se forme sous pression. L'utilisation de piège à 77°K et la décomposition par la chaleur du nickel tétracarbonyle font disparaître presque complètement les raies de Ni I. Karl, Kruus, Polanyi [10] chauffent eux aussi CO dans un tube en cuivre pour décomposer le fer pentacarbonyle.

6. Emission du mercure

La raie à 2 537 Å de Hg ($^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$) a été détectée dans un montage particulier en excitant un mélange de $N_2 + O_2$: le vacustat (manomètre à mercure) qui nous permettait de mesurer les pressions était relié au tube laser par un orifice situé à côté de l'arrivée de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire après la décharge, côté miroir M_1 (fig. 1, ch. II). Nous avons observé cette transition en prenant les spectres émis par la partie du tube située du côté de la fenêtre à l'incidence Brewstérienne. Quand le manomètre a été placé par la suite à la sortie de l'orifice de pompage, l'émission a disparu. Il ne fait donc pas de doute que le mercure provenait du manomètre, et qu'il était excité indirectement puisqu'introduit après la décharge.

L'émission du mercure excité par l'azote activé est connue (Strutt [I,2], Dunford et coll. [I,28]. Young [4] remarque que cette émission a lieu si de la vapeur de mercure est introduite dans la zone du P.A. Brennen et Kistiakowsky [II, 6] constatent la disparition de la raie 2 537 Å avec l'addition de NH_3 ; comme cette dernière espèce est connue pour réagir avec N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) (Wright et Winkler [I,23]), les auteurs en concluent que Hg émet par la suite de réactions

(2) $Hg(^1S_0) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \longrightarrow Hg(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$

$Hg(^3P_1) \longrightarrow Hg(^1S_0) + h\upsilon$

Young et Saint-John [11] suivent la décroissance en fonction du temps de l'émission à 2 537 Å de Hg et des bandes (0,5) et (1,10) de Vegard-Kaplan dues à la transition $A^3\Sigma_u^+ \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$ de l'azote ; devant la similitude de ces décroissances, ils concluent comme Brennen et Kistiakowsky à l'excitation de Hg par les molécules $A^3\Sigma_u^+$ de l'azote.

7. Systèmes violet et rouge de CN

Dès que l'oxyde de carbone est introduit dans le tube, les systèmes violet ($B^2\Sigma^+ \longrightarrow X^2\Sigma^+$) et rouge ($A^2\Pi \longrightarrow X^2\Sigma^+$) apparaissent de façon très intense, et le 1er positif de l'azote est presque complètement masqué. L'oxygène en traces les affaiblit considérablement, et en excès les fait disparaître. Le tableau III montre l'ensemble des bandes observées.

Notons que l'azote pur excité par les cavités H.F. présente quelques bandes des systèmes rouge et violet de CN. Nous avons attribué ces dernières à la réaction de l'azote activé avec des impuretés hydrocarbonées contenues dans N_2. De nombreux travaux ont montré que les hydrocarbures formaient des radicaux CN dans des conditions semblables, comme nous le verrons plus loin.

II. ETUDE DU COUPLAGE LUMIERE VISIBLE - EMISSION LASER

1. Identification des transitions couplées avec l'émission IR

Pour identifier les transitions électroniques qui sont couplées avec l'émission laser de CO, nous avons utilisé une méthode de détection synchrone :

un disque modulateur en acier à deux pales symétriques d'ouverture 90° est placé dans la cavité devant le miroir M_2, et hache le faisceau laser à la fréquence de 100 Hz (voir fig. 2). Une bobine à noyau aimanté placée près de l'extrémité des pales envoie un signal

TABLEAU III

- CN -

Système violet $B^2\Sigma - X^2\Sigma$

v' \ v"	0	1	2	3	4	5	6
0	×	×					
1	×	×	×				
2		×	×	×			
3			×	×	×		
4					×	×	
5							×

Système rouge $A^2\Pi - X^2\Sigma$

v' \ v"	0	1	2	3	4	5	6
0							
1							
2	×						
3	×	×					
4	×	×					
5		×	×				
6		×	×	×			
7		×	×	×	×		
8			×	×	×		
9				×	×		
10					×	×	
11							×

périodique dans un amplificateur à détection synchrone (P.A.R. 160) et sert comme signal de référence pour déclencher celui-ci. Le miroir M qui servait à prendre les spectres d'émission du tube précédemment est cette fois-ci avancé partiellement dans la cavité, de façon à envoyer une bonne partie de l'émission provenant de l'axe du tube tout en permettant au laser de fonctionner (pratiquement le miroir est avancé de l'extérieur de la cavité jusqu'à une position où le laser commence à baisser en intensité). La lumière provenant du tube est envoyée à travers la lentille L dans le monochromateur Spex, équipé à la sortie d'un tube photomultiplicateur (Radiotechnique 56 DVP) ; le signal sortant du P.M. est envoyé sur un enregistreur (M.E.C.I.). D'après le principe de fonctionnement de l'amplificateur à détection synchrone, le P.M. ne voit que les signaux qui sont modulés en même temps que le faisceau laser.

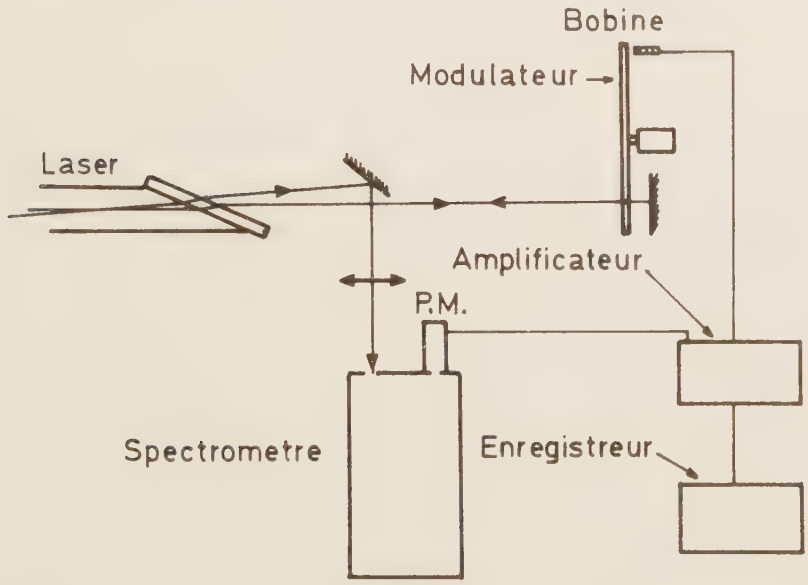


Figure - 2 -

Seuls les systèmes violet et rouge de CN apparaissent sur l'enregistreur dans ces conditions ; nous avons cherché systématiquement à voir si d'autres transitions étaient modulées, mais sans aucun succès, même en ouvrant les fentes du monochromateur et en amplifiant le signal au maximum : les systèmes de l'azote ne sont pas modulés.

Nous avons tenté de repérer une modulation de l'émission à 2 537 Å du mercure, mais n'avons pas réussi à observer même l'émission à cause de la faiblesse de son intensité. Nous n'avons pu observer cette raie qu'en prenant des enregistrements photographiques sur plaques.

2. Effets de l'addition de gaz étrangers sur l'émission de CN

Nous avons ajouté de l'oxyde nitrique et de l'oxygène aux gaz les observations que nous reportons ici nous servirons à l'interprétation de l'émission de CN.

a) Addition de NO

L'action de l'azote activé sur l'oxyde nitrique a été étudiée (Kistiakowsky et Volpi [12], Phillips et Schiff [13]). Il est bien admis actuellement que la réaction très rapide

$$(3) \qquad N(^4S) + NO \xrightarrow{k} N_2 + O$$

détruit les atomes d'azote, et la constante k est supérieure à $2{,}2\times10^{-11}$ cm^3 $molécule^{-1}s^{-1}$ [13]. Les molécules d'azote formées par la réaction (3) sont vibrationnellement excitées et possèdent une énergie de 20 ± 4 Kcal/mole (Morgan et Schiff [I,27]). NO sert ainsi à la "titration" des atomes d'azote : le gaz est ajouté en quantité croissante au mélange (après la décharge) jusqu'à ce que la luminescence de Lewis Rayleigh disparaisse ; comme celle-ci a pour origine la recombinaison des atomes d'azote, le "point de titration" est obtenu quand la L.R.A. disparaît complètement dans le tube. Un excès de NO fait apparaître une émission verte dont nous avons enregistré le spectre d'émission ; on observe un continuum. Il s'agit de la désexcitation de NO_2^* formé par la réaction (Strutt [I,2], Bass et Broida [14])

$$NO + O \longrightarrow NO_2^*$$

Nous avons donc ajouté de l'oxyde nitrique en quantité croissante au mélange gazeux $N_2 + O_2 + CO$, ce mélange étant réglé pour que le laser fonctionne au mieux

P (N_2) : 2,5 torr

P (CO) : 0,28 torr

P (O_2) : 0,01 torr

pompe de 100 m^3/H.

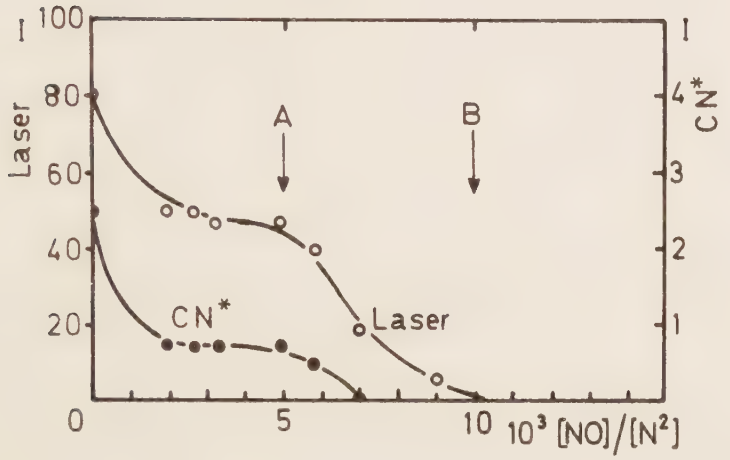


Figure - 3 -

La figure 3 montre la variation de la puissance du laser mesurée avec une thermopile de Mohl, et la variation de l'intensité de la bande (0-0) du système violet détectée à l'aide d'un P.M., placé à la sortie du Spex, en fonction de la concentration relative de NO. La flèche A indique le 1er point de titration : la concentration de NO pour laquelle la luminescence de Lewis Rayleigh disparaît dans la réserve de vide placée juste avant la pompe. Dans le tube apparaît toujours l'émission de CN. La flèche B indique la concentration de NO qui arrête complètement l'émission laser. C'est le 2ème point de titration : cette concentration de NO éteint complètement l'émission visible dans le tube. On constate que pour une concentration de $[NO]/[N_2]$ de l'ordre de 7.10^{-3}, l'émission de CN a complètement disparu, alors que le laser continue à fonctionner en fournissant une puissance plus faible.

Si on arrête l'admission de CO, on constate que les deux points de titration dans la réserve de vide et dans le tube correspondent pratiquement à la même concentration de NO, et que celle-ci est alors environ 2,3 fois plus grande que celle nécessaire à éteindre la L.R.A. dans la réserve de vide (1er point de titration).

On peut donc en conclure que l'oxyde de carbone diminue la concentration des atomes d'azote, soit en réagissant avec eux, soit en empêchant leur formation.

b) Addition d'oxygène

Nous avons déjà étudié le rôle de l'oxygène précédemment. Nous reportons ici une étude comparée de l'influence de ce gaz sur l'émission de CN et sur celle du laser.

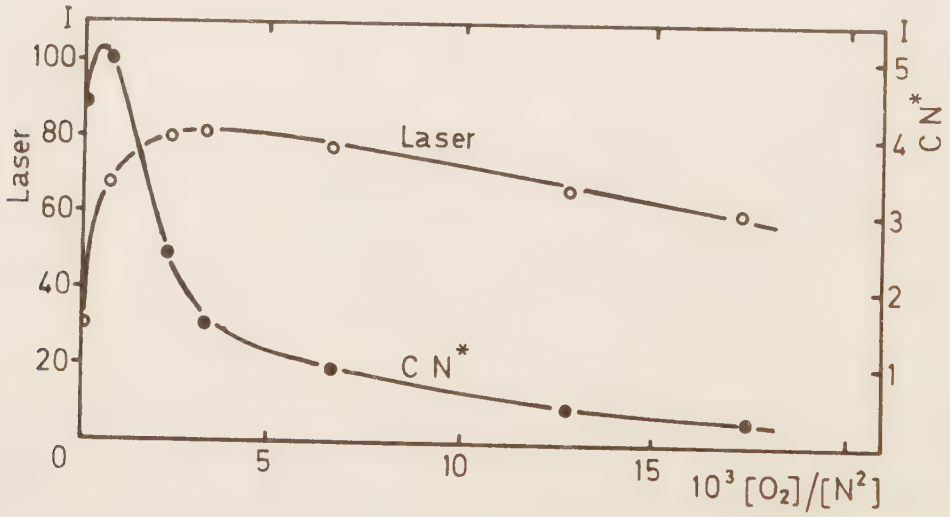


Figure - 4 -

La figure 4 montre la variation de l'intensité de la bande 0-0 du système violet de CN, et celle de la puissance laser en fonction de la concentration relative de O_2. Les points correspondants à la concentration zéro ont été obtenus en coupant l'arrivée d'oxygène et en mesurant les intensités correspondantes quelques secondes après ; O_2 reste adsorbé quelque temps sur les parois et permet au laser de fonctionner. Cela permet d'ailleurs de remarquer que O_2 a un effet de paroi car l'intensité de CN est à ce moment précis assez intense.

On constate sur la figure que l'intensité laser passe par un maximum puis décroît, alors que celle de CN décroît très vite : l'oxygène a bien pour rôle de diminuer la concentration de CN^* et cet effet est favorable à l'émission de CO^+_2.

3. Etude du taux de modulation de CN

L'observation visuelle laissait prévoir que l'émission du radical CN était plus intense quand on empêchait le laser de fonctionner (cavité obturée). En plaçant le modulateur à pales non plus dans la cavité optique, mais devant la fente d'entrée du monochromateur, nous avons enregistré les spectres d'émission des systèmes rouge et violet, et avons comparé leur intensité avec les enregistrements faits quand la cavité était modulée par le disque (et qui donnent alors l'émission de CN quand le laser fonctionne). Nous avons défini un taux de modulation

$$t = \frac{I_{Max} - I_{min}}{I_{Max}} \cdot 100$$

où I_{Max} est l'intensité de l'émission de CN quand le laser est empêché de fonctionner

I_{min} est l'intensité de l'émission de CN quand le laser fonctionne.

En appréciant l'intensité de chaque raie par la hauteur du pic correspondant sur l'enregistrement, nous avons trouvé dans ces premières mesures un taux de modulation de l'ordre de 30 % ; ce taux est indépendant du système, et de la transition choisie dans chacun des deux systèmes de CN.

Cette méthode d'étude de la modulation de l'émission de CN nous a paru présenter un inconvénient, dû à la façon dont était extraite la lumière provenant de l'axe du tube : en effet le miroir M légèrement avancé dans la cavité gêne le fonctionnement du laser en coupant partiellement le faisceau, et ne renvoie que la lumière provenant d'une partie du tube situé près de la décharge (voir fig. 2). Nous avons vérifié cet effet par l'emploi d'un intégrateur à porte (P.A.R.) dont le principe de fonctionnement est le suivant :
si un signal électrique périodique est envoyé à l'entrée de l'appareil, celui-ci ne délivre à la sortie qu'une portion du signal d'entrée, grâce à un système de "porte" qui s'ouvre toujours au même instant t après le début du signal. Un circuit interne permet d'introduire une constante de temps variable, si bien qu'au bout d'un certain nombre de périodes on obtient à la sortie une valeur moyenne de l'intensité du signal à l'instant t. Un système de balayage interne permet aussi de faire "déplacer la porte" dans le temps lié au signal, et on peut ainsi reconstituer sur un enregistreur le signal d'entrée.

Nous avons tout d'abord étudié avec cet appareil l'influence de la position du miroir M dans la cavité sur les mesures du taux de modulation. L'intégrateur est déclenché par le signal provenant d'une bobine à noyau aimanté placé derrière les pales du disque qui module la cavité ; l'émission de CN est reconstituée par un enregistreur. Les enregistrements, qui nous ont permis d'étudier la relaxation de CN^* comme nous le décrirons plus loin, donnent directement le taux de modulation.

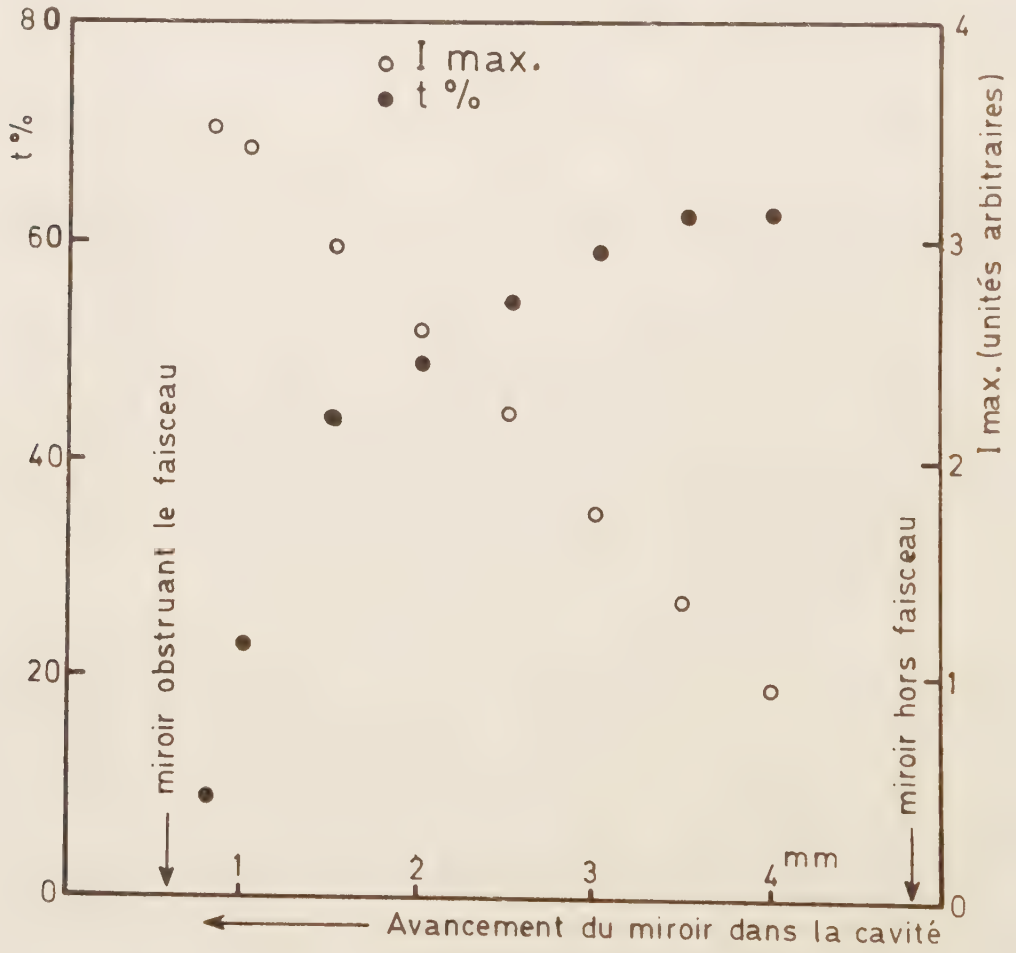


Figure - 5 -

La figure 5 montre les résultats obtenus quand le miroir M est progressivement avancé dans la cavité : l'intensité maximum augmente, ce qui se comprend puisque le miroir recueille de plus en plus de lumière, mais le taux de modulation diminue, ce qui s'explique aussi puisque le laser est de plus en plus gêné pour fonctionner. Ces mesures, faites sur la bande (6 - 2) du système rouge à 5 871 Å, montrent déjà que le taux de modulation peut atteindre 63 % ; cependant pour cette valeur

la position du miroir est telle que l'intensité reçue par le monochromateur est juste mesurable. Aussi avons-nous entrepris de mesurer ce taux de modulation en recueillant la lumière émise par le tube non plus dans son axe, mais perpendiculairement à celui-ci. Nous avons donc déplacé sur un banc optique, placé parallèlement au tube, un monochromateur équipé d'un photomultiplicateur RCA-IP 28 (voir fig. 6).

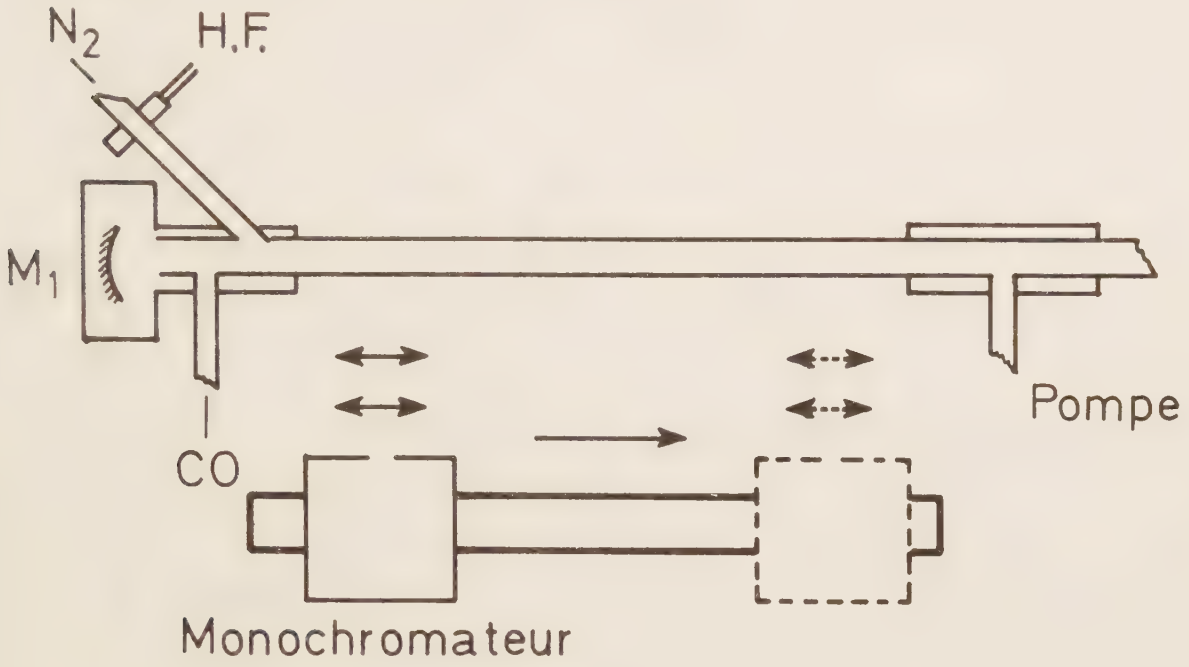


Figure - 6 -

Nous avons enlevé le tube de téflon mince qui était enfilé dans le tube en quartz sur une moitié de la longueur du laser, de façon à pouvoir recueillir l'émission visible et U-V de CN. Le laser fonctionnait dans ces conditions à environ 70 % de sa puissance maximum.

La figure 7 montre la variation en fonction de la distance à partir de la décharge, des intensités ma imum et minimum des bandes (0 - 0) du système violet et (6 - 2) du système rouge, et de leur taux de modulation.(notons que le tube IP 28 n'a pas la même réponse spectrale à 3 900 Å et à 5 900 Å ; nous ne mesurons pas d'intensités absolues, et la différence d'intensité observée entre les systèmes rouge et violet n'a pas ici de signification).

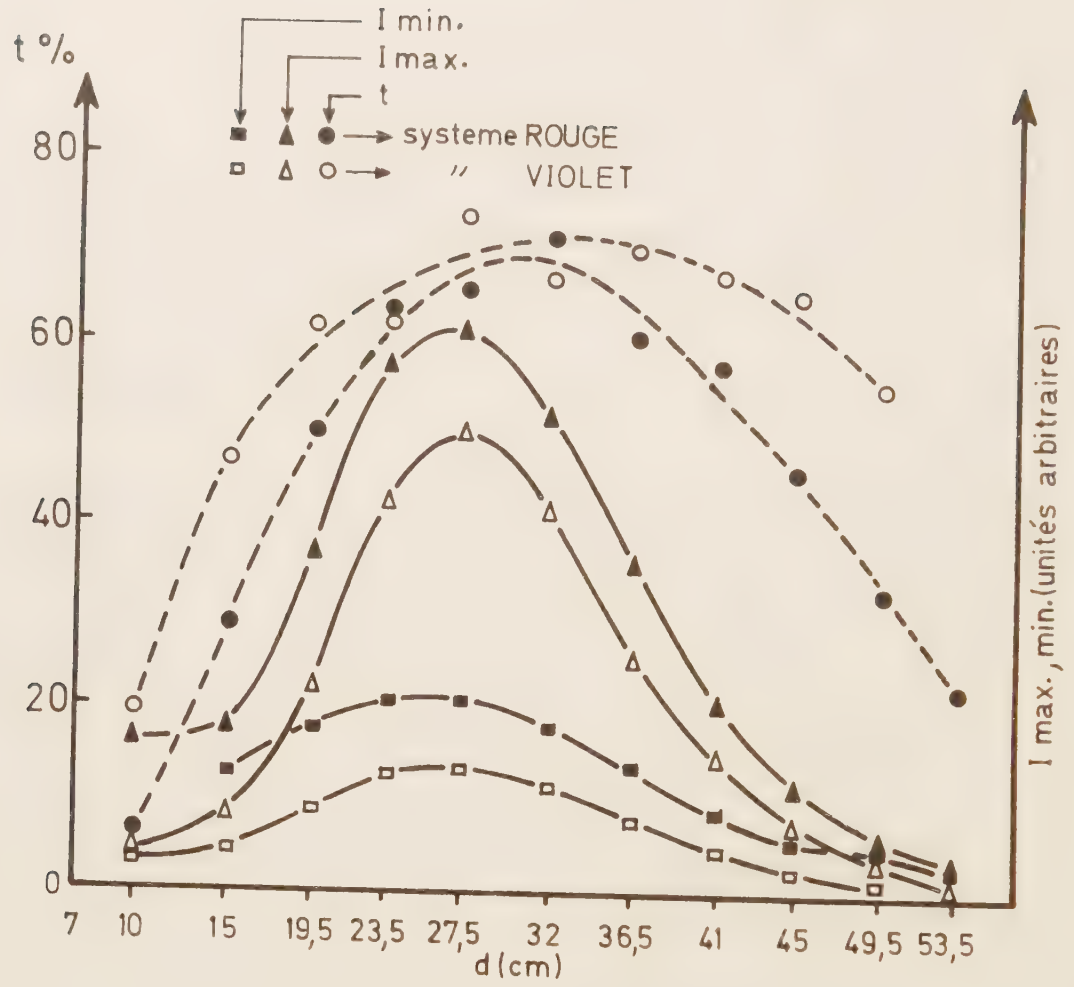


Figure - 7 -

On remarque :

- que le taux de modulation est pratiquement le même pour les deux bandes, et nous avons vérifié qu'il en était ainsi en choisissant d'autres bandes pour les deux systèmes,
- que ce taux atteint une valeur d'environ 72 % à une distance de 29 cm de la décharge pour les deux systèmes,
- que les maximum et les minimum d'intensité sont situés à la même distance de la décharge,
- que l'émission de CN s'affaiblit considérablement près de la décharge.

On peut donc conclure de ces résultats :

- que le couplage entre l'émission de CN et celle de CO^+ est très fort puisque le taux de modulation atteint 72 %,
- que CN ne commence à émettre que quelques centimètres après la décharge,

- que les systèmes violet et rouge ayant leur maximum et leur minimum d'intensité au même endroit dans le tube, et le même taux de modulation, sont couplés de la même façon à l'émission de CO^+.

4. Etude de la relaxation de CN^*

Nous avons utilisé l'oscilloscope et l'intégrateur à porte pour étudier l'évolution dans le temps de l'émission de CN quand la cavité optique est modulée.

a) Etude à l'oscilloscope

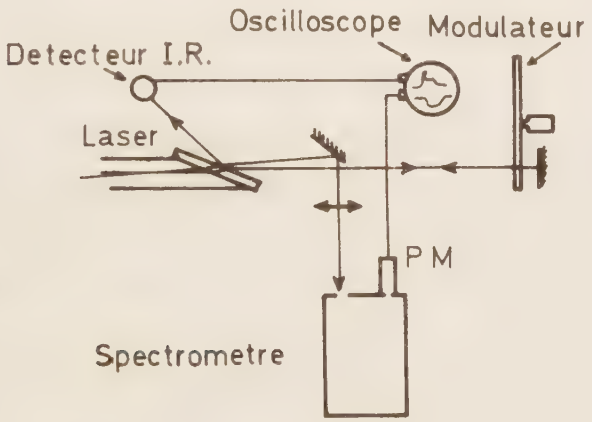


Figure - 8 -

La figure 8 montre le montage utilisé : la lame en fluorine L fermant le tube sous incidence brewstérienne réfléchit une faible partie de l'émission laser sur un détecteur IR C.S.F. (Ge-Au refroidi à l'azote liquide). Le signal de sortie du détecteur est envoyé sur la première trace d'un oscilloscope bi-canon (Tektronix 555). Le miroir M renvoie l'émission de CN sur le Spex ; le signal de sortie du photomultiplicateur (56 DVP Radiotechnique) est envoyé sur la seconde trace de l'oscilloscope, qui est déclenchée par la première (donc simultanément avec le signal laser). La figure 9 montre un oscillogramme obtenu dans ces conditions. La trace du haut est celle du signal laser, et celle du bas celle de l'émission de la bande 0 - 0 du système violet de CN (3 880 Å). On peut observer un pulse au début du signal laser, qui correspond à un "déclenchement" de la cavité quand la pale du modulateur commence à découvrir le miroir M_2. La largeur observée de ce pulse ($\sim$ 100 µs) ne correspond pas à la largeur réelle qui doit

Figure - 9 -

être bien inférieure : la résistance de charge du détecteur est en effet de 50 KΩ et le signal est certainement "intégré" par la constante de temps du circuit. La partie horizontale du signal correspond à l'émission continue du laser quand la pale découvre complètement le miroir M_2 ; elle dure 5 msec. L'émission de CN décroît dès que le laser fonctionne, puis elle se met à augmenter quand le signal laser disparaît. On peut voir que les deux émissions sont en phase.

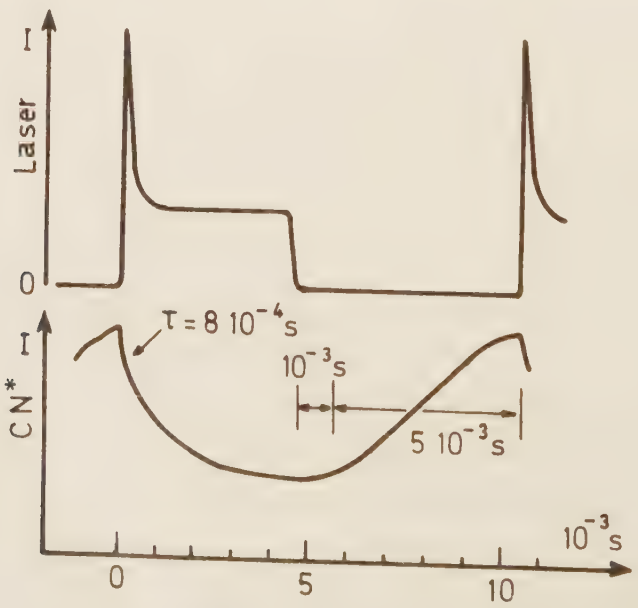


Figure - 10 -

La figure 10 montre un schéma de l'oscillogramme. Dès que le laser émet, le signal correspondant à CN décroît de façon exponentielle, avec un temps de relaxation de $(8 \pm 3).10^{-4}$ s. quand le signal laser disparaît, l'émission de CN augmente de façon presque linéaire, après un léger retard de l'ordre de la milliseconde. Les oscillogrammes obtenus avec d'autres bandes des systèmes violet et rouge sont tous semblables à celui-ci, et aucune modification n'a pu être observée entre eux.

b) Enregistrements :

Nous avons utilisé le montage de la figure 8, avec les différences suivantes : le signal provenant du détecteur IR servait à déclencher l'intégrateur à porte, qui recevait le signal sortant du photomultiplicateur ; l'avantage que présente le déclenchement de l'intégrateur par le signal laser est qu'on est sûr que la base de temps de l'appareil est toujours mise en route au même moment par rapport à l'émission de CN.

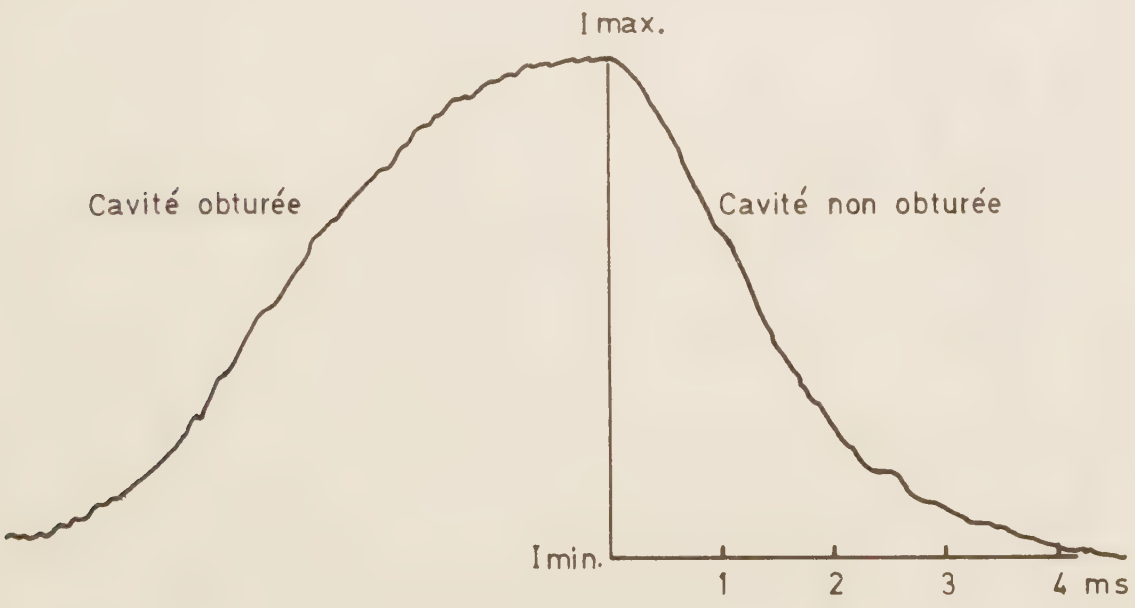


Figure - 11 -

La figure 11 montre un enregistrement ainsi obtenu. La partie correspondant à la décroissance de l'émission a été divisée en intervalles réguliers de 0,33 ms, en prenant comme origine des temps l'instant où le pic correspondant au déclenchement du laser commence à apparaître, cet instant ayant été repéré à l'oscilloscope où le balayage de la "porte" peut être suivi en fonction du temps. En appelant I_{Max} l'intensité maximum (au temps t = 0 où le laser est déclenché), I_{min} l'intensité minimum (intensité de l'émission de CN juste avant que le laser ne se redéclenche) on a :

$I(t) = I_{Max} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ si l'on suppose une décroissance exponentielle. Nous avons reporté sur du papier logarithmique la variation en fonction du temps de la quantité relative

$$I_r(t) = \frac{I(t) - I_{min}}{I_{Max} - I_{min}} \qquad \text{(figure 12)}$$

On obtient des droites après un intervalle de temps de l'ordre de 0,7 à 1 ms, la courbure pouvant s'expliquer si on suppose que I_{min} n'est pas atteint au bout de 4 ms dans nos mesures.

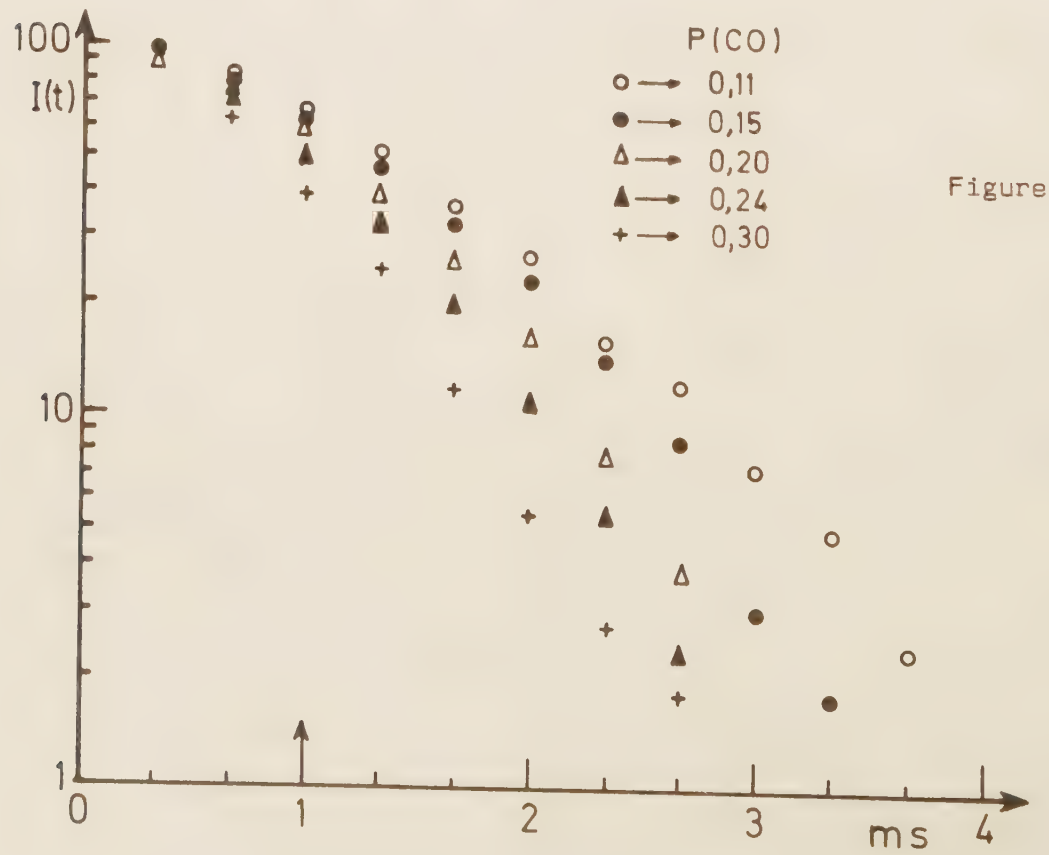


Figure - 12 -

Nous avons effectué une série de mesures systématiques du temps τ de décroissance de l'intensité I_r de CN en fonction de la pression totale de CO dans le tube.

Nous donnons sur la figure 13 le résultat des mesures de τ en fonction de p(CO) pour l'ensemble des bandes que nous avons étudiées. Le résultat qui apparaît est le suivant :

le temps de relaxation τ décroît quand p(CO) augmente : plus la pression de CO est forte, plus l'émission de CN décroît rapidement en fonction du temps.

D'autre part la figure 14 montre la variation de I_{Max} et du taux de modulation de la bande (0,1) du système violet en fonction de la pression partielle de CO. On voit que lorsque cette pression augmente, l'intensité de CN augmente alors que le taux de modulation diminue.

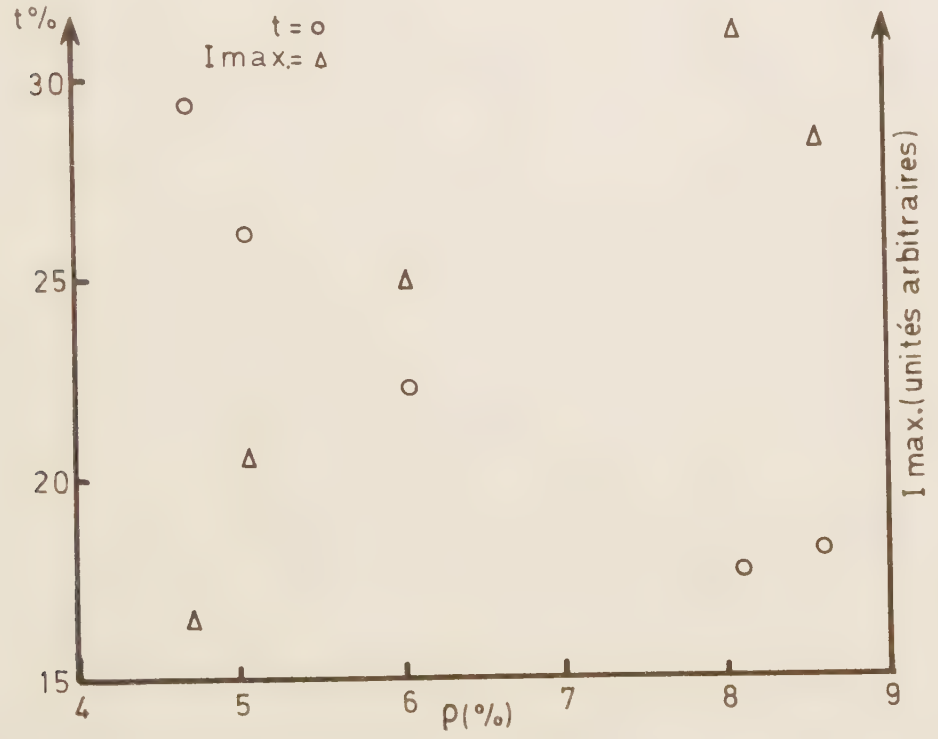


Figure - 14 -

Nous allons maintenant passer à l'interprétation de ces résultats.

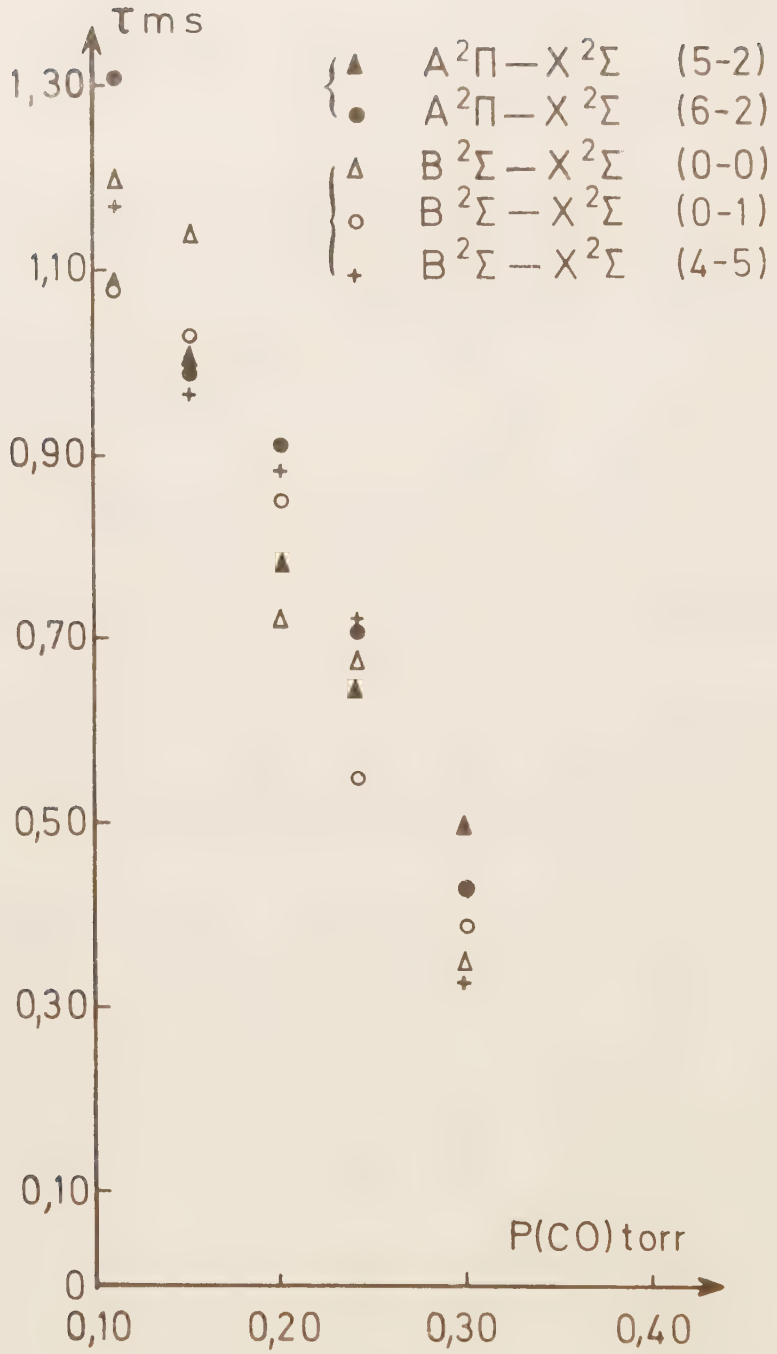

τ ms
1,30
1,10
0,90
0,70
0,50
0,30
0,10
0
0,10
0,20
0,30
0,40
P(CO) torr
A ²Π — X ²Σ (5-2)
A ²Π — X ²Σ (6-2)
B ²Σ — X ²Σ (0-0)
B ²Σ — X ²Σ (0-1)
B ²Σ — X ²Σ (4-5)

Figure - 13 -

III. INTERPRETATION DE L'EMISSION DE CN ET DE SON COUPLAGE AVEC L'EMISSION LASER

De très nombreux auteurs ont déjà observé l'émission du radical CN quand un produit organique carboné est ajouté en faible quantité à de l'azote activé : les carbures saturés, les carbures insaturés, les carbures aromatiques, leurs dérivés halogénés, soufrés, azotés, oxygénés, cyanogénés, donnent à peu près tous naissance à cette émission ; on peut consulter à ce sujet l'ouvrage de Wright et Winkler [I,3] où sont recensés l'ensemble de ces réactants et les auteurs ayant étudié ce phénomène.

A. FORMATION DE CN A PARTIR DE CO

L'émission de CN quand CO est utilisé comme réactant a cependant donné lieu à controverses car si Strutt [6] et Reinecke [15] l'observent, Kistiakowsky et Volpi [12] ne la détectent pas et affirment que dans les travaux précédents cette émission était due à des impuretés organiques contenues dans l'oxyde de carbone. Nous avons déjà nous-mêmes mentionné plus haut que les spectres d'émission de l'azote R excité seul par les cavités HF montraient la présence de faibles quantités de radical CN, que nous attribuons à la décomposition d'hydrocarbures contenus dans l'azote. Cependant le montage expérimental de Kistiakowsky et Volpi peut expliquer pourquoi ces auteurs n'ont pas observé cette émission avec CO : l'azote excité par une cavité HF passe par une série de tubulures d'au moins 1 m de long et 10 mm de diamètre, et il est probable que les espèces actives de l'azote ont perdu beaucoup de leur réactivité par désexcitation sur les parois avant d'arriver à la chambre de réaction.

Mais si l'émission de CN n'est cependant plus mise en doute après les travaux de Kiess et Broida [16], Jennings et Linnett [II,5], Joeckle et Peyron [I,32], Stair, Kennealy et Murphy [I, 34b], son interprétation n'est pas nettement établie par ces auteurs.

Mécanismes proposés :

Kiess et Broida [16] constatent qu'à une pression de 4 torr, la bande (0 - 0) du système violet qui est perturbée est 15 fois plus intense que la bande (10 - 4) du système rouge qui est perturbée. Ils en concluent que les états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$ sont peuplés par des processus différents, mais qu'ils ne peuvent définir. Stair et coll. [I,34b] observent les bandes (0 - 0), (3 - 2), (2 - 1) et 1 - 0) du système violet. En limitant le débit de pompage, ils observent en plus une émission intense du système rouge. Ils éliminent comme possibilités d'excitation de CN^* les réactions

$$N + CO^+ \longrightarrow CN^* + O$$

et

$$N_2^+ + CO \longrightarrow CN^* + NO$$

parce qu'elles demandent trop d'énergie, mais font observer que l'extinction de la luminescence de Lewis-Rayleigh, due à la recombinaison des atomes d'azote, en présence de CO est un argument en faveur de l'intervention des atomes N dans la production de CN^*. Ils proposent cependant le mécanisme suivant pour l'apparition du système violet :

$$N_2(B^3\Pi_g) + CO^+ \rightleftharpoons CN^*(B^2\Sigma^+) + NO(X^2\Pi)$$

$$CN(B^2\Sigma^+) \longrightarrow CN(X^2\Sigma) + h\nu$$

l'intervention de l'état $A^3\Sigma^+$ de l'azote peut être éliminée si l'on suppose que cet état est formé uniquement par

$$N_2(B^3\Pi_g) \longrightarrow N_2(A^3\Sigma^+) + h\nu \qquad \text{(1er positif)}$$

car ils n'observent plus cette émission (luminescence de Lewis Rayleigh) par l'addition de CO. Par contre l'état $B^3\Pi_g$ est peuplé par la réaction :

$$N + N + M \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + M$$

Par ailleurs, ils supposent que les collisions avec les parois sont nécessaires pour l'obtention de l'état $A^2\Pi$ de CN.

Avant de passer à notre interprétation, nous allons résumer très rapidement les mécanismes proposés par les auteurs pour expliquer l'apparition des systèmes violet et rouge de CN quand divers produits organiques sont ajoutés à l'azote activé.

B. FORMATION DE CN A PARTIR DE COMPOSES ORGANIQUES

D'après les travaux de Bayes [17], Setser et Thrush [18], Broida et coll. [19], on s'accorde actuellement à distinguer 3 types de distributions dans la population vibrationnelle de CN^* :

- une distribution P_1 pour l'état $A^2\Pi$, caractérisée par un maximum de population pour l'état v' = 0. Cette distribution apparaît avec des composés du type X - CN où X est un radical ou un halogène ; elle est accompagnée par une répartition P'_1 pour l'état $B^2\Sigma$, caractérisée par un peuplement des niveaux de vibration jusqu'à v' = 15
- une distribution P_2 pour l'état $A^2\Pi$, caractérisée par un maximum de population autour de v = 7 ; elle apparaît avec des composés du type X - R où X est un halogène et R un radical hydrocarboné, et est accompagnée par une distribution P'_2 pour l'état $B^2\Sigma$où le niveau v' = 0 est pratiquement seul peuplé
- une distribution P_3 pour l'état $A^2\Pi$, caractérisée par un peuplement des niveaux jusqu'à v' = 24. Elle apparaît de la même façon pour les composés X - CN et X - R, mais à de très faibles pressions partielles (< 1 torr) ; une distribution P'_3 l'accompagne pour l'état $B^2\Sigma$, caractérisée par un maximum autour de v' = 7 et s'étendant aux niveaux supérieurs ("Tail bands").

Mécanismes proposés :

- Distribution P_1 et P'_1

Broida et coll. [19] proposent deux réactions

(1) $N + N + X\text{-}CN \longrightarrow CN(A^2\Pi \text{ ou } B^2\Sigma) + X + N_2(X^1\Sigma)$

ou (2) $N_2^* + X\text{-}CN \longrightarrow CN(A^2\Pi \text{ ou } B^2\Sigma) + X + N_2(X^1\Sigma)$

où N_2^* représente un état excité de l'azote ($^5\Sigma^+$, $B^3\Pi_g$,...) formé par recombinaison des atomes d'azote.

Ils remarquent qu'en effet ces distributions apparaissent quand le rapport de la concentration de réactant à celle de l'azote est de l'ordre de 0,10 à 0,40, c'est-à-dire qu'il y a autant d'atomes d'azote que de réactant. Les réactions citées sont exothermiques, et ils n'excluent pas la formation d'un complexe intermédiaire du type N_2-X-CN comme le suggèrent Winkler et coll. [20].

- Distribution P_2 et P'_2

Setser et Thrush [18] proposent la réaction

(3) $N(^4S) + C\text{-}X \longrightarrow CN(A^2\Pi \text{ ou } B^2\Sigma) + X$

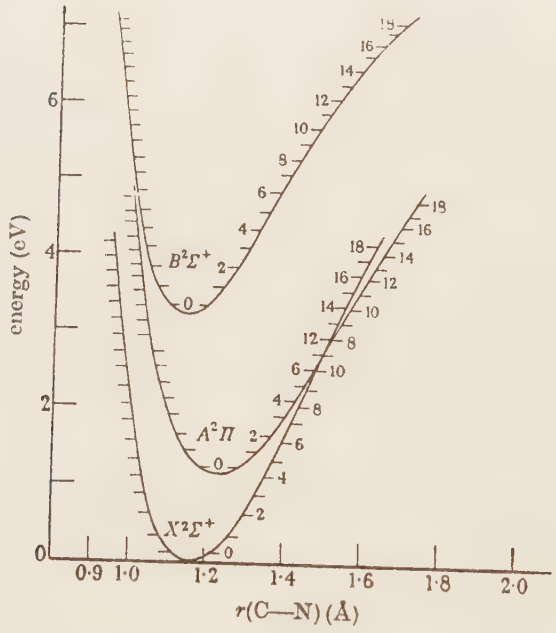


Figure - 15 -

Ils remarquent en effet que les courbes de potentiel des états $A^2\Pi$ et $X^2\Sigma$ se croisent au voisinage des niveaux v' = 7 de l'état $A^2\Pi$ (voir fig. 15) et que ce niveau correspond justement au maximum de la distribution P_2. Là aussi un complexe intermédiaire du type X-C N n'est pas exclus.

Pour expliquer le peuplement de l'état $B^2\Sigma$ et la distribution P'_2, Broida et coll. dans plusieurs études [21] font intervenir la quasi-résonance existant entre certains niveaux rotationnels de l'état $A^2\Pi$ v' = 10 et certains niveaux rotationnels de l'état $B^2\Sigma$, v' = 0. Herzberg [22] avait remarqué que certaines raies provenant de niveaux rotationnels du niveau v' = 0 de l'état $B^2\Sigma^+$ apparaissent dans la transition ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) avaient une tintensité anormale.

Beutler et Fred [23] notent que ces raies coïncident en énergie avec des transitions ($A^2\Pi \longrightarrow X^2\Sigma$, $v' = 10$) ; par une interaction de résonance, les paires de niveaux voisins dans les deux états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$ se "repoussent" par un effet de perturbation, si bien que la fonction d'onde de chaque état est un mélange des deux fonctions d'onde des deux états perturbés (Herzberg [I,6]).

Broida et coll. pensent que dans les réactions de l'azote activé avec les composés du type X - R, l'état $A^2\Pi$ est peuplé d'abord, peut-être par une réaction du type (3) ($\longrightarrow$ distribution P_2), puis que par résonance les niveaux perturbés de l'état $B^2\Sigma$ sont peuplés à leur tour, et qu'enfin par collisions les autres niveaux de l'état $B^2\Sigma$ sont excités. Ils montrent qu'à très faible pression, seules les raies "perturbées" de cet état apparaissent, et que si la pression est augmentée, l'ensemble du système violet apparaît progressivement. Nous reviendrons sur cette interprétation à propos de nos résultats.

- Distribution P_3 et P'_3

Comme ces distributions apparaissent de la même façon pour les composés X - R et X - CN, Broida [19] suggère les deux réactions possibles

$$(4) \qquad N + N + CN(X^2\Sigma) \longrightarrow CN(A^2\Pi \text{ ou } B^2\Sigma) + N_2(X^1\Sigma)$$

ou

$$(5) \qquad N_2^* + CN(X^2\Sigma) \longrightarrow CN(A^2\Pi \text{ ou } B^2\Sigma) + N_2(X^1\Sigma)$$

qui toutes les deux expliqueraient l'excitation de CN déjà formé ; la réaction (5) étant peut-être nécessaire puisque la L.R.A. persiste dans les conditions où apparaît la distribution P_3. Ici encore la formation d'un complexe intermédiaire est possible.

Intervention des atomes d'azote

L'intervention des atomes d'azote dans la formation des radicaux CN^* ($A^2\Pi$ ou $B^2\Sigma$) ne peut être mise en doute. On considère même que CN sert de catalyseur pour la recombinaison des atomes N en jouant le rôle de troisième corps dans la réaction

$$(6) \qquad N + N + CN \longrightarrow CN^* + N_2 \quad \text{(Campbell et Thrush [I,13])}$$

(6") $NCN + N \rightarrow N_2 + CN^*$

L'émission de NCN a été observée par Jennings et Linnett [II,5], qui remarquèrent la présence de bandes inconnues à 3290 Å en utilisant CH_4 comme réactant , mais cette émission n'apparaît pas quand CO est utilisé. Herzberg et Travis [24] identifièrent ces bandes en étudiant l'absorption après photolyse-éclair de CH_2N_2.

Intervention d'une espèce excitée de N_2 :

Par ailleurs, Bayes [17] a étudié l'influence de l'addition de gaz étrangers sur l'intensité de l'émission de CN. Il constate que l'addition d'ammoniac en très faible quantité éteint presque complètement cette émission, alors qu'il est admis que NH_3 n'affecte pas la concentration des atomes d'azote (Kistiakowsky et Volpi [12]) mais celle de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (Back et Salahub [25]) ; en effet la L.R.A. est toujours aussi intense, et NH_3 affecte essentiellement la concentration en molécules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ou $N_2^\ddagger$ $(X^1\Sigma_g^+)$. Bayes en conclut qu'il existe donc un autre mécanisme formant des molécules CN^*, qui peut être représenté par la réaction :

(7) $N_2^* + CN \rightarrow CN^* + N_2$

Pour savoir si N_2^* est la molécule N_2 $(A^3\Sigma_u^+)$ ou $N_2^\ddagger$ $(X^1\Sigma_g^+)$, Bayes ajoute du méthane, qui agit surtout sur le second type : l'effet est beaucoup plus faible dans ce cas qu'avec NH_3. Ceci est en faveur de l'identification de N_2^* avec N_2 $(A^3\Sigma_u^+)$ mais Bayes reconnait qu'il n'a pas assez d'éléments pour trancher. Ajoutons que NH_3 est plus efficace que CH_4 pour désexciter $N_2^\ddagger$, et cela peut expliquer l'effet plus important de NH_3 observé par Bayes, si on identifie N_2^* avec $N_2^\ddagger$.

Campbell et Thrush [I,13] reprennent ces hypothèses, et concluent en faveur de l'intervention de N_2^* $(A^3\Sigma^+)$ dans la réaction (7). Boden et Thrush [26] étudient simultanément l'absorption et l'émission $(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ de CN formé par addition de méthane et d'acétylène dans l'azote activé.

Ils constatent :

a) que NH_3 et H_2O annulent à de très faibles concentrations l'émission et que NH_3 est beaucoup plus efficace sur l'émission que sur l'absorption de CN ; comme H_2O ne réagit pas avec CN, ils en concluent que NH_3, et H_2O agissent sur une espèce X qui exciterait CN.

b) que la concentration de CN est beaucoup plus faible que celles de H_2O et NH_3 nécessaires à l'extinction ; donc CN pour s'exciter nécessite peu de molécules X : en effet à concentration [N] fixée, ils obtiennent :

$$I \text{ (intensité de l'émission de CN)} = k\,[CN]\,[X]$$

ce qui permet de considérer la formation et l'excitation de CN séparément.

c) qu'on peut répartir en trois groupes suivant les niveaux v' de l'état $A^2\Pi$ les bandes de CN suivant leur comportement vis à vis de l'addition de gaz étrangers (NH_3 et H_2O), et qu'il existerait au moins deux précurseurs (états excités de l'azote) dans la formation de CN^*.

Ils concluent que le précurseur serait $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ quand l'argon est employé comme principal gaz porteur et qu'il serait N_2^+ $(X^1\Sigma_g^+)$ quand seul l'azote est envoyé dans la décharge.

C. INTERPRETATION DE L'EMISSION DE CN DANS LE LASER A CO-N_2 :

Nous avons rapporté plus haut l'observation fondamentale que nous avions faite : à savoir le couplage existant entre l'émission de CN^* et celle de CO^+ . Or, comme nous avons déjà montré que cette dernière était dûe essentiellement au transfert :

(8) $\quad N_2^+ + CO \rightarrow N_2 + CO^+$

la seule interpretation qui nous semble possible pour expliquer ce couplage est que la formation de CN^* est liée à la réaction de transfert (8). Autrement dit la formation de CN^* est couplée à l'excitation vibrationnelle de N_2 ou de CO , et on doit avoir une réaction du type :

(9) $\quad CN + N_2^{\ddagger}$ (ou $CO^{\ddagger}$) $\longrightarrow CN^* + N_2$ (ou CO)

Nous distinguons donc deux étapes :

1. Formation de CN .

Nous avons vu précédemment que CO consommait des atomes d'azote puisque la quantité de NO à ajouter pour obtenir le point de titration dans le tube était 2,3 fois plus importante en l'absence de CO.

Nous proposons la réaction :

(10) $\quad N + CO^{\ddagger} \longrightarrow CN + O$

cette réaction est endothermique si CO n'est pas vibrationnellement excité , mais en prenant D(C-O) = 255,6 Kcal/Mole (Gaydon [27]) et D(C-N) = 184 Kcal/Mole (Davis et Okabe [28]), on obtient un excédent d'énergie de 2,21 Kcal/Mole si $CO^{\ddagger}$ est excité au niveau v'=13 . Or nous savons par l'étude du fonctionnement du laser que $CO^{\ddagger}$ est excité au moins jusqu'à v=19 , ce qui rend cette réaction largement exothermique, mais pas assez pour produire $CN^*(B^2\Sigma)$ .Rappelons que nous avons observé que CN^* ne commençait à émettre que quelques cm après la décharge , ce qui est bien en faveur d'un mécanisme en deux temps : 1er temps formation de CN , 2ème temps excitation de CN [29].

Une réaction du type (10) est proposée par Davies (Bull. Am.Phys.Soc. 66 p451) pour expliquer la formation de CN quand une onde de choc est créée dans un mélange $CO-N_2$; mais l'auteur ne suppose pas que CO soit vibrationnellement excité , ce qui est pourtant certainement le cas .

Il n'est pas impossible qu'un complexe intermédiaire du type NCO se forme ; le spectre d'absorption de ce radical a été obtenu par photolyse de cyanates organiques par Dixon [30], et par décharge micro-onde pulsée dans du cyanogène additionné de traces d'oxygène par Callear et coll. [31] mais pas dans l'azote activé , et nous n'observons pas ce radical , pas plus que que le radical NCN.

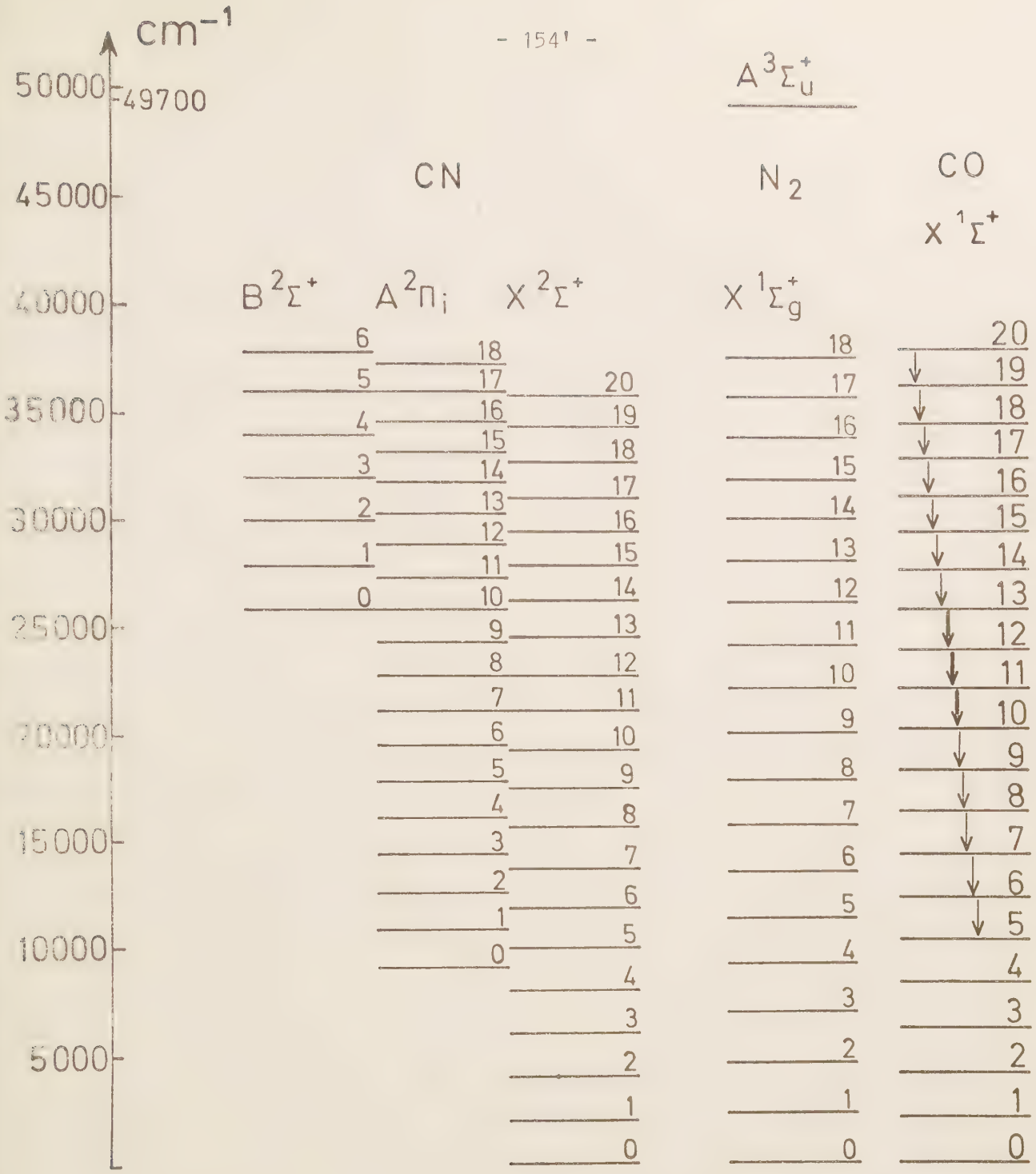


Figure 16 : COMPARAISON DES NIVEAUX D'ENERGIE DE CO, N_2, ET CN, MIS EN JEU DANS LE MECANISME DU LASER.

2. Excitation de CN .

Elle a lieu par le processus :

(11) $N_2^\dagger + CN \rightarrow N_2 + CN^*$ ($A^2\Pi$ ou $B^2\Sigma$)

Nous avons représenté sur la figure 16 les états mis en jeu par la réaction : on peut voir qu'il suffit que N_2 soit excité à v=4 pour exciter CN ($A^2\Pi$) , et à v=12 pour exciter CN ($B^2\Sigma$).

Nous avons vu que Bayes avait déjà proposé un mécanisme semblable et que Boden et Thrush l'avaient repris en l'étayant sur une étude d'absorption .Or rappelons que nous n'avons observé aucune modulation sur les systèmes de l'azote , ce qui nous permet d'éliminer les états électroniques $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ de N_2 comme états possibles de la formation de CN^* par la réaction (11) .

On ne peut exclure un couplage direct avec CO par la réaction :

(13) $CO^\dagger + CN \rightarrow CN^* + CO$

on peut seulement remarquer que la concentration de CO est environ 15 fois plus faible que celle de N_2, ce qui rend la réaction (11) plus probable, toutes choses égales par ailleurs.

Rappelons qu'une réaction de transfert V → E a été établie pour l'excitation d'atomes : dans les ondes de choc à travers l'azote, l'excitation du sodium a été attribuée à la réaction :

(14) $N_2^\dagger + Na \rightarrow N_2 + Na^*$ (^2p) (Clouston et coll.[32,33]

et le renversement de la raie D a été utilisé par Hurle et Russo [III,23] pour suivre la relaxation de $N_2^\dagger$ dans une tuyère ; Hurle montre que $N_2^\dagger$ cède 7 à 8 quanta à la fois dans une collision pour exciter Na. Starr, puis Starr et Shaw [I,29] observent de nombreuses raies d'excitation de Na et K quand ces métaux sont introduits dans de l'azote activé, et ils généralisent la réaction 14. Il semble que l'on peut admettre qu'une molécule cède plusieurs quanta de vibration à la fois pour en exciter une autre électroniquement, comme nous le supposons dans le transfert $N_2^\dagger$ - CN . Brocklehurst et Duckworth [5] proposent un transfert de ce type pour expliquer l'apparition du 1er système négatif dans la post-luminescence rose :

$$N_2^+ (^2\Sigma^+) + N_2^\dagger (X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+ (B^2\Sigma) + N_2 (^1\Sigma_g^+)$$

l'étude théorique d'un tel échange reste cependant à faire.

On peut se demander si l'état $B^2\Sigma$ de CN est peuplé directement par une réaction du type 11, ou bien à partir de l'état $A^2\Pi$ par l'intermédiaire des états en résonance des bandes (0 - 0) de $B^2\Sigma$ et (10 - 4) de $A^2\Pi$, comme le proposent Bayes et Broida pour la distribution P'_2. Or nous avons vu que les observations effectuées le long du tube montrent que les deux systèmes violet et rouge ont la même répartition d'intensité ; ces deux systèmes ont le même taux de modulation, et cela quelle que soit la bande choisie. Nous avons même comparé les taux de modulation et les temps de relaxation de l'émission de CN de certaines raies perturbées de la bande (0 - 0), $B^2\Sigma$ avec des raies voisines non perturbées de la même bande, sans voir aucune différence. Ces observations sont bien en faveur d'un transfert global de plusieurs quanta de vibration de N_2 à CN.

La raison pour laquelle l'émission de CN^* devient moins intense quand le laser fonctionne apparaît clairement : l'effet laser vide les niveaux vibrationnels de CO par

$$CO^+ \longrightarrow CO + h\nu$$

et cela entraîne une diminution de l'énergie vibrationnelle de N_2 par la réaction de transfert V-V (8) ; cette diminution entraîne à son tour un affaiblissement de la concentration en radicaux CN^* créés par la réaction (11) et une diminution de l'intensité des systèmes rouge et violet.

Le calcul qui suit explicite cette cinétique :
on peut montrer que $[CN^*]$ suit $[N_2^+]$ en se servant des résultats de Legay-Sommaire et Legay (IV, 1) obtenus dans les expériences de vibroluminescence, où la constante de transfert de la réaction (8) a été mesurée. Si W(CO) représente le nombre de quanta vibrationnels par molécule, $W(CO) = \frac{\Sigma v N_v}{\Sigma N_v}$, ces auteurs ont obtenus

$$(1) \qquad W(CO) = W_{00}(CO) \left\{1 - \exp(-k[N_2]t)\right\}$$

avec $k = 1\,370\ s^{-1}\ torr^{-1}$ à 400 °K.

La vitesse à laquelle l'effet laser diminue l'énergie vibrationnelle de CO est donnée par

$$[CO]\ \frac{dW(CO)}{dt}$$

et quand le laser fonctionne en continu, cette énergie vibrationnelle perdue est remplacée par celle de l'azote

$$(2) \qquad [N_2]\ \frac{dW(N_2)}{dt} = -\ [CO]\ \frac{dW(CO)}{dt}$$

on a, d'après (1)

$$(3) \qquad \frac{dW(CO)}{dt} = -\ k[N_2]\left(W(CO) - W_\infty(CO)\right)$$

et l'état d'équilibre atteint quand le laser est stabilisé implique d'après (2)

$$(4) \qquad \frac{dW[N_2]}{dt} = k[CO]\left(W(CO) - W_\infty(CO)\right)$$

W(CO), l'énergie vibrationnelle moyenne de CO, est à peu près constant puisqu'il est déterminé par une distribution des populations vibrationnelle qui donne au tube un coefficient d'amplification égal aux pertes de la cavité. $W_\infty(CO)$, qui représente l'énergie vibrationnelle moyenne de CO quand $N_2^\ddagger$ et $CO^\ddagger$ sont en équilibre, dépend de l'énergie vibrationnelle contenue dans N_2, $W(N_2)$. En se servant de la théorie de Treanor, on peut calculer la relation existant entre $W_\infty(CO)$ et $W(N_2)$.

Nous avons vu en effet (voir chap. III) que l'on avait la relation

$$(5) \qquad \frac{hc\left[\nu(N_2) - \nu(CO)\right]}{kt} + \frac{hc\nu\,(CO)}{k\theta_1^*(CO)} = \frac{hc\nu(N_2)}{k\theta_1^*(N_2)}$$

où ν représente la fréquence de la transition $1 \rightarrow 0$ en cm^{-1} et θ_1^* le paramètre de Treanor.

Si l'on suppose que les molécules $N_2^\ddagger$ et $CO^\ddagger$ sont en équilibre de Boltzmann à la température réarrangée θ_1^*, on peut obtenir une expression approchée de $W(N_2)$ en fonction du temps :

En effet avec cette dernière hypothèse

$$(6) \qquad W = \frac{1}{\exp\left(\frac{hc\nu}{k\theta_1^*}\right) - 1}$$

et d'après (5)

$$(7) \qquad W_\infty(CO) = \frac{W(N_2)}{\exp\left(-\frac{hc\Delta\nu}{kT}\right) - \left\{1 - \exp\left(-\frac{hc\Delta\nu}{kT}\right)\right\} W(N_2)}$$

avec $\Delta\nu = \nu(N_2) - \nu(CO) = 188\ cm^{-1}$

Comme $[CO] \ll [N_2]$, on peut considérer que l'équilibre vibrationnel de N_2 est peu affecté par la présence de CO, ce qui nous permet d'identifier $W(N_2)$ dans l'équation (7) avec $W(N_2)$ donné par l'équation (4).
On a donc :

$$(8) \qquad \frac{dW(N_2)}{dt} = k[CO]\left\{W(CO) - \frac{\alpha W(N_2)}{1 - (\alpha-1)\,W(N_2)}\right\}$$

où $\alpha = \exp \frac{hc\Delta\nu}{kT}$

Si on appelle $W_0(N_2)$ le nombre de quanta par molécule de N_2 au temps $t = 0$ quand le laser commence à fonctionner (la pale du modulateur commence à découvrir le miroir M_2), et $W_\infty(N_2)$ ce nombre quand l'émission laser est stabilisée (juste avant que la pale du modulateur n'obture à nouveau la cavité), en posant

$$y = \frac{W(N_2) - W_\infty(N_2)}{W_0(N_2) - W_\infty(N_2)} \qquad 0 < y < 1$$

on obtient comme solution de (8)

$$(9) \qquad (\alpha-1)\left[W_0(N_2) - W_\infty(N_2)\right](y-1) - \left[1-(\alpha-1)W_\infty(N_2)\right]\log y = \frac{k[CO]\alpha t}{1 - (\alpha-1)W_\infty(N_2)}$$

En prenant T = 350°K, α = 2,17 nous avons vu (chap. IV) que θ_1^* ∿2 200°K, et d'après (6) $W_\infty(CO)$ = 0,326. On calcule $W_0(N_2)$ à partir de l'équation (7) en faisant $W(N_2) = W_0(N_2)$ dans cette équation, ce qui donne $W_0(N_2)$ = 0,127. Notons que les résultats publiés dans la référence (29) ont été obtenus avec un θ_1^* égal à 3 000°K apprécié à partir des expériences faites dans les conditions "1". Depuis le paramètre θ_1^* a été déterminé dans les conditions "2" et les résultats sont légèrement différents.

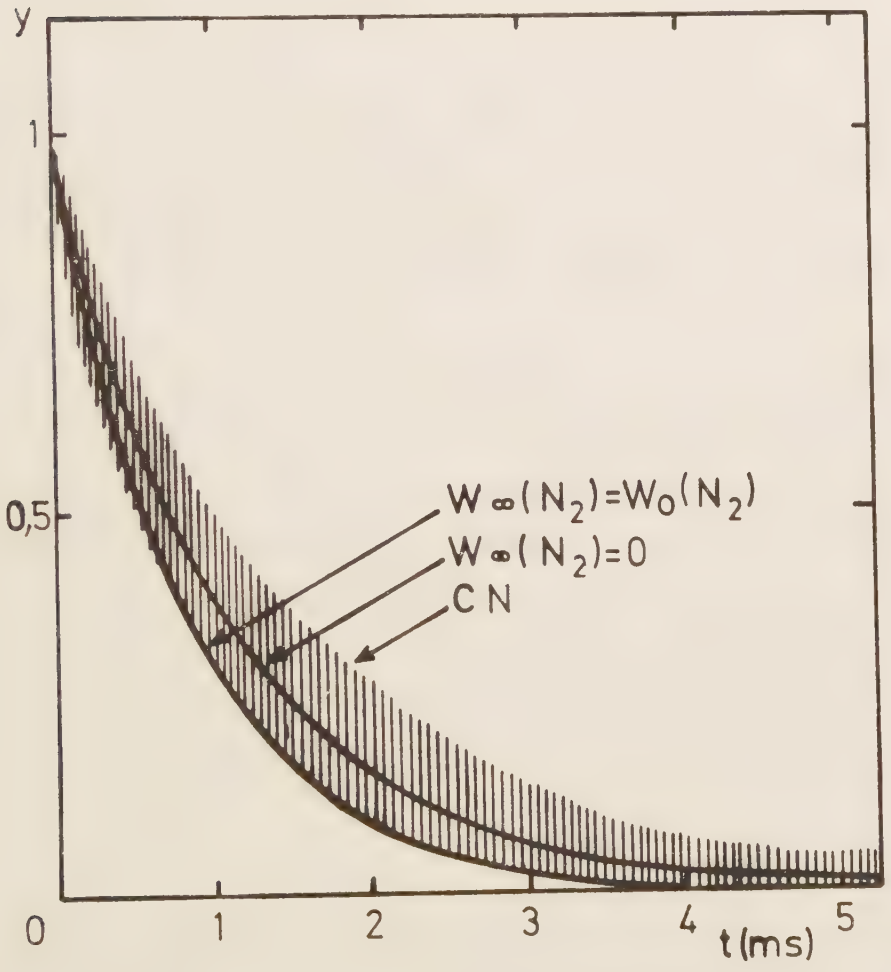


Figure - 17 -

La figure 17 montre les courbes calculées pour y(t) en faisant $W_\infty(N_2) = 0$ et $W_\infty(N_2) = W_0(N_2)$ dans l'équation (9), ce qui représente les deux cas limites possibles. La courbe hachurée retrace la décroissance de CN^* d'après l'oscillogramme représenté sur la figure 9. On peut voir que l'accord est assez bon, c'est-à-dire que CN^* suit assez bien la décroissance de $W(N_2)$ calculée précédemment : ceci montre que la réaction d'excitation de CN (réaction 11) est beaucoup plus rapide que la réaction (8). Les courbes montrées sur la figure 13 montrent que τ_{CN} diminue quand p(CO) augmente;dans la formule (9),τ est représenté à une constante près par $\frac{1}{k[CO]}$ et c'est bien l'effet qui est prévu.

Action désexcitante de CN

Le radical CN a donc une action défavorable sur l'inversion de population par sa formation et par son excitation : sa formation entraîne un dépeuplement des niveaux v > 13 de CO par la réaction (10) ; son excitation utilise une partie de l'énergie vibrationnelle de l'azote (réaction 11). Comme les processus de désexcitation :

(15) $CN(A^2\Pi) \longrightarrow CN(X^2\Sigma) + h\nu$

(16) $CN(B^2\Sigma) \longrightarrow CN(X^2\Sigma) + h\nu$

sont très rapides —$\tau = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$s pour la réaction (15) (Wentink, Isaacson et Morreal [34], $\tau = 8{,}5 \cdot 10^{-8}$s pour la réaction (16) (Bennett et Dalby [35]) — la diminution de l'énergie vibrationnelle de N_2 peut être importante si le transfert $N_2^\ddagger$ - CN, montré par la réaction (11), est efficace. Par ailleurs CN se polymérise en $(CN)_n$ qui forme sur les parois une couche brun-jaunâtre désactivante pour les molécules vibrationnellement excitées.

Effet de l'addition de NO

L'effet de NO devrait être essentiellement de réduire la concentration de CN par destruction des atomes N nécessaires à sa formation :

$$N + NO \longrightarrow N_2^\ddagger + O$$

Les molécules $N_2^\ddagger$ ainsi formées devraient favoriser l'effet laser ; cependant l'addition de NO diminue la puissance émise. On peut donner deux raisons à cela :

1 - Le temps de relaxation de NO par collisions est de 4 . 10^{-7}s à 1 atm et 300°K (Bauer et Sahm [36]), donc beaucoup plus petit que pour O_2 : 4 . 10^{-2}s (White et Millikan [37]).

2 - Le premier niveau de vibration de $NO(X^2\Pi)$ est à 1 876 cm^{-1}. Pour l'oxygène, ce niveau est à 1.556 cm^{-1}. La désexcitation de N_2 et CO par NO suivant le processus :

$$(17) \quad N_2(v) + NO(v') \longrightarrow N_2(v-1) + NO\ (v'+1)$$

ou CO ou CO

$$NO(v'+1) + M \longrightarrow NO(v') + M$$

est donc plus efficace que la désexcitation de ces espèces par O_2 suivant le même mécanisme.(La réaction (17) a été étudiée par Basco et coll. [38].)

CONCLUSION

Nous avons proposé une interprétation du couplage observé entre l'émission de CN et celle de CO^+. Cette interprétation repose sur une hypothèse que nous n'avons pu appuyer qu'indirectement : celle d'un transfert d'énergie entre l'azote vibrationnellement excité produit par l'excitation HF et les radicaux CN formés par réaction des atomes d'azote avec CO^+. L'avantage que présente cette interprétation est qu'elle est cohérente avec l'ensemble du mécanisme que nous proposons pour expliquer l'effet laser observé.

B I B L I O G R A P H I E

1. - INNES F.R. et OLDENBERG O. J. Chem. Phys. 37, 2427 (1962)

2 - OLDENBERG O. J.O.S.A. 61, 1092 (1971)

- BROIDA H.P. et TANAKA Y. J. Chem. Phys. 36, 236 (1962)

4 - YOUNG R.A. J. Chem. Phys. 36, 2854 (1962)

5 - BROCKLEHURST B. et DUCKWORTH R.M. J. Phys. B1, 990 (1958)

6 - STRUTT R.J. Proc. Roy. Soc. A93, 254 (1917)

7 - TANAKA Y. J. Chem. Phys. 22, 2045 (1954)

8 - YOUNG R.A. et SHARPLESS R.L. J. Chem. Phys. 39, 1071 (1963)

9 - CAMPBELL I.M. et THRUSH B.A. Proc. Roy. Soc. A296, 222 (1967)

10 - KARL G., KRUUS P. et POLANYI J.C.
J. Chem. Phys. 46, 224 (1967)

11 - YOUNG R.A. et SAINT-JOHN G.A. J. Chem. Phys. 48, 2572 (1968)

12a - KISTIAKOWSKY G.B. et VOLPI G.G.
J. Chem. Phys. 27, 1141 (1957)

12b - KISTIAKOWSKY G.B. et VOLPI G.G.
J. Chem. Phys. 28, 665 (1958)

13 - PHILLIPS L.F. et SCHIFF H.I. J. Chem. Phys. 36, 1509 (1962)

14 - BASS A.M. et BROIDA H.P. J. Res. Nat. Bur. Std. A67, 379 (1963)

15 - REINECKE L.-H. Z. Physik 135, 361 (1953)

16 - KIESS N.H. et BROIDA H.P.
7th Symp. Comb. London Oxford 1958 p. 207 (Butterworth 1959)

17 - BAYES K.D. Can. J. Chem. 39, 1074 (1961)

18 - SETSER D.W. et THRUSH B.A. Proc. Roy. Soc. A288, 256 (1965)

SETSER D.W. et THRUSH B.A. Proc. Roy. Soc. A288, 275 (1965)

19 - IWAI T., SAVADATTI M.I. et BROIDA H.P.
J. Chem. Phys. 47, 3861 (1967)

20 - EVANS H.G.V., FREEMAN G.R. et WINKLER C.A.
Can. J. Chem. 34, 1271 (1956)

HAGGART C. et WINKLER C.A. Can. J. Chem. 38, 329 (1960)

21 - BROIDA H.P. et GOLDEN S. Can. J. Chem. 38, 1666 (1960)

RADFORD H.E. et BROIDA H.P. J. Chem. Phys. 38, 644 (1963)

BROWN R.L. et BROIDA H.P. J. Chem. Phys. 41, 2053 (1964)

EVENSON K.M. et BROIDA H.P. J. Chem. Phys. 44, 1637 (1966)

22 - HERZBERG G. Z. Phisik 49, 512 (1928)

23 - BEUTLER H. et FRED M. Phys. Rev. 61, 107 (1942)

24 - HERZBERG G. et TRAVIS D.N. Can. J. Phys. 42, 1658 (1964)

25 - BACK R.A. et SALAHUB D.R. Can. J. Chem. 45, 851 (1967)

26 - BODEN J.C. et THRUSH B.A. Proc. Roy. Soc. A305, 93 (1968)

BODEN J.C. et THRUSH B.A. Proc. Roy. Soc. A305, 107 (1968)

27 - GAYDON A.G. Dissociation Energies (Chapman and Hall, Ldt, London 1968)

28 - DAVIS D.D. et OKABE H. J. Chem. Phys. 49, 5526 (1968)

29 - TAIEB G. et LEGAY F. Can. J. Phys. 48, 1956 (1970)

30 - DIXON R.N. Trans. Roy. Soc. A252, 165 (1960)

31 - CALLEAR A.B., GREEN J.A. et WILLIAMS G.J. Nature 201, 70 (1964)

32 - CLOUSTON J.G., GAYDON A.G. et GLASS I.I.
Proc. Roy. Soc. A248, 429 (1958)

33 - CLOUSTON J.G., GAYDON A.G. et HURLE I.R.
Proc. Roy. Soc. A252, 143 (1959)

34 - WENTINK T., ISAACSON L. et MORREAL J.
J. Chem. Phys. 41, 278 (1964)

35 - BENNETT R.G. et DALBY F.W. J. Chem. Phys. 36, 399 (1962)

36 - BAUER H.J. et SAHM K.F. J. Chem. Phys. 42, 3400 (1964)

37 - WHITE D.R. et MILLIKAN R.C. J. Chem. Phys. 39, 1803 (1963)

38 - BASCO N., CALLEAR A.B. et NORRISH R.G.W.
Proc. Roy. Soc. A269, 180 (1962)

C O N C L U S I O N

Nous résumerons les quelques résultats que nous avons obtenus.

Les conditions de fonctionnement à la température ordinaire du laser à oxyde de carbone - azote activé ont été précisement déterminées, et l'influence d'impuretés et de certains gaz étrangers a été en partie éclaircie. Une centaine de transitions ont été identifiées, entre les niveaux $v' = 19$ et $v' = 16$ et $J'' = 29$ et $J'' = 9$.

Nous avons montré que les niveaux de vibration étaient surpeuplés par rapport à une distribution de Boltzmann, et cet écart, expliqué par les théories sur la relaxation des oscillateurs anharmoniques, nous a permis d'élucider le mécanisme du laser.

Des expériences de déclenchement de transitions ont donné un ordre de grandeur raisonnable du temps de relaxation rotationnelle de l'oxyde de carbone. Les résultats définitifs de ces expériences, qui ont aussi permis d'estimer le temps de relaxation vibrationnelle, vont être publiés par ailleurs.

Enfin l'étude du couplage entre l'émission infrarouge de CO et l'émission visible du radical CN nous a permis de mettre en évidence un transfert énergie vibrationnelle - énergie électronique.

Puisque toutes les sciences sont une maxime générale pour parvenir à l'exacte et parfaite connoissance de leurs mistères et secrets, qui est que la définition des noms ouvre le premier seuil de nostre intelligence, et par les happrehensions premieres et fecondes, jugeons, distinguons et divisons le tout en ses parties et rassemblons les parties en leur tout, et les membres en un corps ; il faut en ce Jeu* qui n'est pas populaire et que les esprits les plus forts travaillent à entendre les commencemens, qui n'ont que des tenebres, des nombres de nombres, qui semblent se détruire dans leurs accouplemens, à ceux qui ne les entendent pas ; et non seulement en ce jeu, mais en toute autre science, l'ignoran y trouve autant de confusion et de tenebres que la science d'ordre, de conduite et de facilité.

* Il s'agit du Jeu de Tricque-Trac.

Monsieur S. Leach m'a dirigé, après une phase d'initiation, vers l'élaboration de ce travail, sa présence constante a vraiment été une source d'encouragements, et a permis que cette étude soit faite.

Je n'oublierai pas que Monsieur M. Magat m'a fait accéder au travail de recherches en m'accueillant dans son laboratoire, et je l'en remercie.

Je remercie Monsieur J. Ducuing d'avoir manifesté de l'intérêt pour cette étude en acceptant de faire partie du Jury.

Madame O. Dubost, Madame J. Koenig, et Monsieur J. Lefèvre ont fait diligence pour la parution de ce texte, et je leur en suis reconnaissant.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

- Bibliographie 14

CHAPITRE I : AZOTE ACTIVE 16

Post-Luminescence

1 - Luminescence de Lewis Rayleigh (L.R.A.) 18

2 - Post-luminescence rose (P.A.) 21

Espèces excitées

I - Molécules vibrationnellement excitées 22

II - Atomes d'azote 25

Origine des molécules $N_2^{\ddagger}$ et des atomes $N(^4S)$ 26

- Bibliographie 28

CHAPITRE II : FONCTIONNEMENT DU LASER 33

I - Description 33

II - Conditions générales de fonctionnement 35

1 . Nature des gaz 35

2 . Pression des gaz 35

3 . Nature et états des parois 36

4 . Purification de CO 38

5 . Rôle de l'oxygène 40
6 . Addition de composés soufrés 41

III - Spectres obtenus

1 . Montage "1" 42
2 . Montage "2" 46

IV - Déclenchement du laser 48

- Bibliograhpie 50

CHAPITRE III : THEORIE DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE 52

I - Introduction 52

1 . Relaxation - température 53
2 . Différents cas de transfert d'énergie vibrationnelle 55

II - Calcul des probabilités de transfert 57

Hypothèses de Landau et Teller 57

A . Transfert V-T 60
- . Landau et Teller 60
- . Rapp et coll. 62
- . Calcul semi-classique 63
- . Valeurs numériques 66

B . Transfert V-V 69

III - Relaxation d'une assemblée d'oscillateurs 71
- . Shuler et coll. 71
- . Treanor et coll. 74
- . Fisher et Kummler 78
- . Bray 81

IV - Forces à long rayon d'action 85
- . Mahan 86
- . Sharma 86
- Bibliographie 90

CHAPITRE IV : MECANISME DE L'INVERSION DE POPULATION 95

A . Mesure des populations vibrationnelles

I . Principe de la méthode 95
II . Mesures
- . Montage "1" 97
- . Montage "2" 100

III . Interprétation
- . Résultats de la vibroluminescence 102
- . Utilisation de la théorie de Treanor 104
- . Travaux de Caledonia et coll. 109
- Bibliographie 113

CHAPITRE V : MESURE DU TEMPS DE RELAXATION VIBRATIONNELLE DE CO .. 114

- Introduction 114
I . Principe de la méthode 114
II . Montage expérimental 115
III . Modèle utilisé 116
1 . Hypothèses 116
2 . Equation d'évolution 118
IV . Résultats 120
V . Discussion 123

CHAPITRE VI : ETUDE DU COUPLAGE ENTRE L'EMISSION DE CO^+

ET L'EMISSION DE CN^* 124

I . Etude de la luminescence visible et ultra-violette du tube .. 125

a . Montage 125

b . Systèmes observés 126

II . Etude du couplage lumière visible - émission laser 131

1 - Identification des transitions couplées avec l'émission I.R. 131

2 - Effets de l'addition de gaz étrangers sur l'émission de CN .. 134

a . Addition de NO 134

b . Addition d'oxygène 136

3 - Etude du taux de modulation de CN 137

4 - Etude de la relaxation de CN^+ 141

a . Etude à l'oscilloscope 141

b . Enregistrements 143

III . Interprétation de l'émission de CN et de son couplage avec l'émission laser 147

A . Formation de CN à partir de CO

Mécanismes proposés 147

B . Formation de CN à partir de composés organiques

Mécanismes proposés 149

C . Interprétation de l'émission de CN dans le laser à $CO-N_2$ 153

1 - Formation de CN 154

2 - Excitation de CN 155

3 - Cinétique 156

Action désexcitante de CN 160

Effet de l'addition de NO 160

Conclusion 161

- Bibliographie 162

CONCLUSION 166

× × ×
× ×
×

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif